



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월23일  
(11) 등록번호 10-1058567  
(24) 등록일자 2011년08월16일

(51) Int. Cl.

C22B 59/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0114710

(22) 출원일자 2009년11월25일

심사청구일자 2009년11월25일

(65) 공개번호 10-2011-0058054

(43) 공개일자 2011년06월01일

(56) 선행기술조사문헌

JP61238930 A

JP58006947 A

JP63215513 A

전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전 유성구 가정동 30번지

(72) 발명자

신희영

대전 유성구 어은동 한빛아파트 121-1405

김완태

대전 유성구 가정동 30

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

임승섭

심사관 : 강구환

(54) 모나자이트 내 희토류 추출방법

(57) 요약

본 발명은 모나자이트로부터 희토류 원소를 추출하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 모나자이트 내 희토류 추출방법은 인산과 희토류 원소(rare earth element)가 내포되어 있는 모나자이트와 수산화나트륨의 혼합물을 복수의 불이 수용되어 있는 밀에 넣은 후, 불과 혼합물을 상호 충돌시켜 혼합물을 분쇄하여 파우더를 생성하며, 반복적인 충돌 과정에서 일어나는 반응을 통해 상기 혼합물을 희토류수산화물과 인산나트륨으로 변화시키는 분쇄변환시키는 분쇄변환단계 및 파우더로부터 희토류 원소를 추출하는 추출단계를 포함하는 것에 특징이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**배인국**

대전광역시 서구 삼천동 가람아파트 7-501호

**채수천**

서울 강남구 대치동 은마아파트 12-1401

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2008-002

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 해양수산연구개발사업

연구과제명 해사중 유용광물 회수기술 개발

기여율

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2008년 01월 01일 ~ 2012년 12월 31일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

인산과 희토류 원소(rare earth element)가 내포되어 있는 모나자이트와 수산화나트륨의 혼합물을 복수의 볼(ball)이 수용되어 있는 밀(mill)에 넣은 후, 상기 볼과 혼합물을 상호 충돌시켜 상기 혼합물을 분쇄하여 파우더를 생성하며, 반복적인 충돌 과정에서 일어나는 반응을 통해 상기 혼합물을 희토류수산화물(rare earth hydroxide)과 인산나트륨(sodium phosphate)으로 변화시키는 분쇄변환단계; 및

상기 파우더로부터 상기 희토류 원소를 추출하는 추출단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 모나자이트 내 희토류 추출방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 분쇄변환단계에서 생성된 파우더를 물로 세척함으로써, 상기 파우더 중 인산나트륨을 물에 용해시켜 제거하는 세척단계를 더 구비하는 것을 특징으로 하는 모나자이트 내 희토류 추출방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수산화나트륨은 고체 상태인 것을 특징으로 하는 모나자이트 내 희토류 추출방법.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 분쇄변환단계는 100분 내지 140분 동안 지속하는 것을 특징으로 하는 모나자이트 내 희토류 추출방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 광물로부터 유가 원소를 추출하기 위한 방법에 관한 것으로서, 특히 해사에 포함되어 있는 모나자이트로부터 희토류 원소를 추출하기 위한 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 희토류 원소(rare earth element)는 주기율표 제3족인 스칸듐·이트륨 및 원자번호 57에서 71인 란타넘계열의 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] 모나자이트로부터 희토류 원소를 추출하기 위한 방법들 중 경제성을 갖춘 방법은 모나자이트를 황산 또는 염산에 침지시켜 희토류를 뽑아내는 산성침출방식(acid leaching), 수산화나트륨에 침지시켜 희토류를 뽑아내는 염기성침출, 수산화나트륨 또는 인산나트륨과 함께 고온에서 소결하는 방식 등이 있다.

[0007] 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 문제에 있어 많은 문제점을 노출하고 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0008] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 상온 및 상압의 환경에서 모나자이트로부터 매우 용이하게 희토류를 추출하기 위한 모나자이트 내 희토류 추출방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제 해결수단**

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 모나자이트 내 희토류 추출방법은 인산과 희토류 원소(rare earth element)가 내포되어 있는 모나자이트와 수산화나트륨의 혼합물을 복수의 볼(ball, 鋼球)이 수용되어 있는 밀(mill)에 넣은 후, 상기 볼과 혼합물을 상호 충돌시켜 상기 혼합물을 분쇄하여 파우더를 생성하며, 반복적인 충돌 과정에서 메카노케미칼 효과(mechano-chemical effect)를 통해 상기 혼합물을 희토류수산화물(rare earth hydroxide)과 인산나트륨(sodium phosphate)으로 변화시키는 분쇄변환시키는 분쇄변환단계 및 상기 파우더로부터 상기 희토류 원소를 추출하는 추출단계를 포함하는 것에 특징이 있다.

[0010] 본 발명에 따르면, 상기 분쇄변환단계에서 생성된 파우더를 물로 세척함으로써, 상기 파우더 중 인산나트륨을 물에 용해시켜 제거하는 세척단계를 더 구비하는 것이 바람직하다.

[0011] 또한 본 발명에 따르면, 상기 수산화나트륨은 고체 상태인 것이 바람직하다.

**효과**

[0012] 본 발명에 따르면, 유성밀 내에서 모나자이트를 계속적으로 충돌시켜 메카노 케미칼 효과를 발생시킴으로써, 모나자이트 내의 희토류를 희토류 수산화물로 용이하게 변환시킬 수 있으므로, 희토류 추출이 용이해진다는 장점이 있다.

[0013] 또한, 본 발명에서는 모나자이트로부터 희토류를 추출함에 있어 상온과 상압에서 공정을 진행하므로 공정이 매우 경제적이며 간단하다는 장점이 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0014] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 모나자이트 내 희토류 추출방법을 더욱 상세히 설명한다.

[0015] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 모나자이트 내 희토류 추출방법의 개략적 흐름도이다.

[0016] 도 1을 참조하면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 모나자이트 내 희토류 추출방법(S100)은 해사분리단계(S10), 분쇄변환단계(S20), 세척단계(S30) 및 추출단계(S40)를 구비한다.

[0017] 해사분리단계(S10)는 해사(海沙)로부터 모나자이트를 추출하는 단계이다. 본 발명에 따른 모나자이트 내 희토류 추출방법은 주로 해사로부터 분리된 모나자이트를 대상으로 행해지지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 해사 이외에 다른 광물로부터 분리된 모나자이트도 그 대상이 될 수 있다. 본 실시예에서는 모나자이트를 해사로부터 분리하기 때문에 해사분리단계(S10)를 수행한다.

[0018] 해사분리단계(S10)에서는 해사로부터 모나자이트를 분리해 낸다. 해사로부터 모나자이트를 분리할 때에는 비중선별, 정전선별 및 자력선별 등의 방법이 사용된다.

[0019] 비중선별이란 각 광물의 고유의 비중차이를 이용한 것이다. 비중이 서로 다른 입자를 분리하기 위해서는 입자가 어느 정도 움직일 수 있는 상태를 유지시켜 주어야 한다. 이에 비중선별을 이용할 때는 물을 이용하여 이동성을 부여하는 습식법 또는 공기를 이용하여 이동성을 부여하는 건식법 또는 혼합법 등이 사용되며, 본 실시예에서는 나선형 비중선별기(미도시)를 사용한다. 즉, 해사를 물과 함께 나선형 경로를 따라 상부에서 하부로 진행시키면, 원심력에 의하여 비중이 큰 해사는 나선형 경로의 내측으로 모이게 되고 비중이 작은 해사는 외측으로 밀려나는 원리를 이용하여, 광물의 비중에 따른 분리를 시행한다. 모나자이트는 비중이 상대적으로 무거운

광물에 속하는 바, 나선형 비중선별기의 내측에 모인 해사에 집중되어 있다.

- [0020] 비중선별에 의해서 해사 중 상대적으로 무거운 모래들을 골라낸 후 정전선별 및 자력선별을 실시한다.
- [0021] 정전선별은 광물에 따라 전기전도도, 유전율 (ferroelectricity) 등 전기적 차이가 있는 것을 이용하여 광물입자를 선별한다. 우선 입자에 일정 방향을 따라 선택적으로 전하를 걸어주고 고전압을 가하여 형성된 전극간의 정전기장에서 입자에 작용하는 정전기력을 이용하여 분리하는 방법입니다.
- [0022] 자력선별은 광물의 투자율 (susceptibility) 차이를 이용하여 선별하는 방법이다. 일반적으로 모든 물질은 자기 특성에 의하여 상자성체, 반자성체 및 강자성체로 분류할 수 있습니다. 즉, 자성의 세기를 이용하여 해사로부터 모나자이트를 분리해낼 수 있다.
- [0023] 상기한 방식들을 이용하여 해사로부터 모나자이트를 분리해 낸 후에는, 모나자이트로부터 희토류 원소를 추출하기 위한 공정을 수행한다.
- [0024] 분쇄변환단계(S20)에서는 모나자이트와 수산화나트륨을 함께 밀(mill)에 넣는다. 본 실시예에서 사용되는 밀은 공지의 유성밀(planetary ball mill)로서, 지르코니아 재질로 만들어지며 그 내부에 복수의 볼이 수용되어 있다. 복수의 볼도 지르코니아 재질로 이루어진다. 지르코니아는 모스 경도 8.5로서 매우 강도가 큰 물질이다.
- [0025] 유성밀은 그 내부에 모나자이트와 수산화나트륨을 볼과 함께 수용한 상태로 회전한다. 유성밀이 회전되면 볼과 볼이 계속적으로 충돌되는데, 볼과 볼 사이에 모나자이트와 수산화나트륨이 개재되어 계속적으로 충격을 받는다. 이렇게 모나자이트와 수산화나트륨이 계속적으로 충격을 받게 되면 모나자이트와 수산화나트륨은 상호 반응하여 희토류수산화물(rare earth hydroxide)과 인산나트륨(sodium phosphate)으로 변환된다. 화학식으로 나타내면 다음과 같다.
- [0026]  $REPO_4 + 3NaOH \rightarrow RE(OH)_3 + Na_3PO_4$ , RE는 세륨 등의 희토류 원소.
- [0027] 메카노케미칼 효과(mechano-chemical effect)란 물리적인 분쇄 에너지에 의해 입자의 물리, 화학적 성질이 변화하는 것을 뜻하며, 특히 고체의 경우에는 주위의 물질과 반응하는 등의 화학적 변화를 일으키는 일련의 화학적 현상을 말한다. 분쇄를 위하여 가해진 기계적 에너지는 입도 저하 뿐만 아니라, 입자의 결정구조를 파괴하는데 소비되어 결정격자의 교란, 무정형화 등을 일으키게 되며, 그 결과 용해성, 소결성 등의 입자활성도가 증가하게 된다.
- [0028] 본 발명에서는 모나자이트와 수산화나트륨이 볼과 볼 사이에서 충분한 기계적 에너지를 부여받아(볼과 볼 사이의 충돌시 순간적으로 1400℃ 열 발생) 모나자이트와 수산화나트륨이 상호 반응 및 변환되는 작용이 수행된다. 본 발명에서 모나자이트와 수산화나트륨이 볼밀 속에서 상호 반응하여 희토류수산화물과 인산나트륨으로 변환되는 것은 볼과 볼 사이에서 충돌되면서 에너지를 부여받는다는 측면에서는 메카노케미칼 효과로 볼 수 있다.
- [0029] 주목할 점은 종래의 모나자이트 추출방법에서는 높은 온도와 압력이 요구될 뿐만 아니라 온도와 압력 및 pH에 대한 미세한 조절이 필요한 반면, 본 발명에서는 밀을 사용하여 모나자이트와 수산화나트륨으로부터 희토류수산화물을 만들어 내는 공정이 상온과 상압에서 이루어진다는 것이다.
- [0030] 도 2를 참조하여, 메카노케미칼 작용에 대해서 상세하게 설명한다. 도 2를 참조하면, 메카노케미칼 작용은 크게 3과정으로 분리되는데, 첫 번째 분쇄과정에서는 큰 입자들이 볼과 접촉 및 충돌되면서 분쇄되어 입도가 작아지는 과정이다. 두 번째 성장과정에서는 입자들이 다시 뭉침으로써 오히려 입도가 증가하며 성장하는 경향을 보이며, 마지막 응집과정에서는 입자들이 물리화학적으로 완전히 결합되어 큰 조립입자를 형성하게 된다.
- [0031] 위 과정들 중 성장과정에서는 입자들이 상호간에 작용하는 인력 및 마찰열 등에 의하여 비교적 약하게 응집하는 단계이므로 성장과정이라고 명명하였는데, 입자들이 뭉치는 현상으로 인하여 입도는 증가하는 경향을 보인다. 만약, 입자들이 물리화학적으로 응집하였다면 입도증가와 함께 비표면적은 감소하여야 하지만, 성장과정에서의 입자들의 비표면적은 오히려 증가하는 경향을 나타낸다. 즉, 이러한 현상은 입자들이 단순하게 집합되어 있고 입자들 사이에 많은 공극이 존재할 때 나타나는 것으로서 아직 물리화학적으로 응집체를 형성하지는 못했다는 것을 보여준다. 즉, 미세 입자들의 단순 집합이라고 볼 수 있다.
- [0032] 그러나 마지막 과정인 응집과정에서는 앞의 두 과정에서 미세하게 분쇄되어 활성화된 입자들이 기계화학적으로 응집하여 큰 조립체를 형성한다. 즉, 입도가 증가함과 동시에 비표면적은 감소하여 이전 과정과는 다른 입자를

형성한다.

- [0033] 본 발명에서는 모나자이트와 수산화나트륨이 불과 불 사이에서 계속적으로 충돌하면서 입자들이 미세하게 분쇄된 후 물리화학적으로 변화되어 최종적으로는 희토류수산화물과 인산나트륨을 형성한다.
- [0034] 분쇄변환단계(S20)가 종료되면 희토류수산화물로부터 최종적으로 희토류만을 추출해 내는 추출단계(S40)를 수행해야 하는데, 본 실시예에서는 추출단계(S40)에 앞서 세척단계(S30)를 먼저 수행한다.
- [0035] 세척단계(S30)에서는 분쇄변환단계(S20)를 완료한 입자들을 증류수로 세척한다. 분쇄변환단계(S20)를 완료한 입자들 중 인산나트륨의 경우 수용성으로 물에 잘 녹는 반면 희토류수산화물은 물에 잘 녹지 않으므로, 세척단계(S30)를 통해 희토류수산화물과 인산나트륨을 분리해낼 수 있다. 다만, 세척단계(S30)가 필수적인 것은 아니며, 다른 실시예에서는 세척단계(S30)를 생략하고 추출단계(S40)를 수행할 수도 있다.
- [0036] 세척단계(S30) 후에는 희토류수산화물로부터 희토류를 추출하는 추출단계(S40)를 수행한다. 희토류수산화물로부터 하이드록시기(OH<sup>-</sup>)를 분리하여 희토류를 추출하는 방식은 매우 다양하며 공지의 방식이다. 예컨대, 산침출(acid leaching) 방식으로 고체 상태의 희토류수산화물을 황산용액에서 녹인 후 용매추출법(solvent extraction) 등을 통해 희토류만을 선택적으로 회수할 수 있다. 이러한 방식은 수산화물을 분리하는데 있어 주지의 방식이며 매우 다양한 방식이 있는 바, 보다 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0037] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 모나자이트 내 희토류 추출방법은 해사로부터 비중선별, 자력선별 등을 이용하여 모나자이트를 분리하고, 불밀을 이용하여 메카노케미칼 효과를 발생시킴으로써 모나자이트와 수산화나트륨으로부터 희토류수산화물과 인산나트륨을 형성한 후, 세척단계를 거쳐 인산나트륨을 제거하고, 최종적으로 희토류수산화물로부터 희토류를 추출하는 것이다.
- [0038] 본 발명에서 가장 특징적인 요소는 상온 및 상압의 환경에서 불밀을 사용하여 메카노케미칼 작용을 통해 모나자이트와 수산화나트륨을 희토류수산화물과 인산나트륨으로 변환시키는데 있다.
- [0039] 이에 모나자이트와 수산화나트륨이 메카노케미칼 작용에 의하여 희토류수산화물과 인산나트륨으로 원활하게 변환되는지를 실험하였다.
- [0040] 본 실험에 사용된 해사는 모나자이트의 함량이 높은 말레이시아 해변에서 취득하였으며, 입자 크기는 212 μm 이하로 되게 하였다. 모나자이트의 화학적 조성은 도 3에 나타낸 표와 같다. 표를 참조하면, 네오디뮴(Nd)을 포함하여 다양한 희토류 원소들이 포함되어 있다. 수산화나트륨과 황산용액은 '와코퓨어케미칼(Wako Pure Chemicals)' 회사로부터 구입하였다.
- [0041] 우선 모나자이트와 수산화나트륨을 1:1.67의 중량 비율로 혼합하여 4g의 모나자이트-수산화나트륨 혼합물을 만들었다. 이후, 지르코니아 소재로 제조된 50cc 용량의 불밀(제품명 : Fritsch Pulverisset-7)에 혼합물을 넣어 분쇄하였다. 불밀 내에는 역시 지르코니아 재질로서 직경 15mm의 볼이 7개 수용되어 있다. 650rpm의 일정한 회전속도로 15분 내지 240분 사이에서 분쇄시간을 다양하게 조절하며 혼합물을 분쇄하여 파우더를 형성하였다.
- [0042] 정해진 시간 동안의 분쇄가 끝난 후에는 30분간 파우더를 진동시키면서 증류수로 세척하여 인산나트륨을 제거하였고, 물에 녹지 않은 파우더(희토류수산화물)는 걸러 내어 80℃의 오븐에서 24시간 건조하였다. 이후 건조된 파우더 0.05 ~ 5N 농도의 황산용액에서 상온에서 산침출(acid leaching)방식으로 희토류 원소들을 회수하였다.
- [0043] 본 발명에 따른 분쇄변환단계에서 모나자이트와 수산화나트륨으로부터 희토류수산화물 및 인산나트륨이 제대로 형성되었는지를 확인하기 위하여, 위 실험에서 분쇄와 세척이 끝난 파우더에 대하여 Cu-Kα에 의한 X선을 조사하는 X선 회절장치(제품명 : 'Rigaku' 회사의 RAD-B System)를 이용하여 패턴분석을 하였으며, 파우더를 SEM으로 관찰하였다. 또한, 시차열분석장치(제품명 : 'Rigaku' 회사의 TG-DTA, TAS-2000)를 통해 시차열분석을 수행하였다. 마지막으로 산침출 후에 잔사를 걸러 내어 플라즈마 분광광도계(제품명 : 'Jobinyvon' 회사의 ICP-AES, JY38)로 분석하였다.
- [0044] 위 실험에 대한 분석표가 도 4 내지 도 11에 나타나 있다.
- [0045] 도 4는 모나자이트와 수산화나트륨 혼합물의 밀링 시간에 따른 파우더의 X선 회절피크를 분석한 표로서, a는 순수 모나자이트에 대한 것이며, b는 15분 밀링 후, c는 30분 경과 후, d는 60분 경과 후, e는 120분 경과 후, f는 240분 경과 후의 각 파우더에 대한 X선 회절피크 분석표이다.
- [0046] 도 4의 표를 참조하면, a 내지 f로 밀링 시간이 증가하면서 모나자이트의 특성은 점차 사라지고 120분이 경과한

(e)단계에서는 히토류수산화물과 인산나트륨의 회절패턴이 나타나는 것을 알 수 있으며, 일정 시간 이상 밀링을 하는 경우 메카노케미칼 효과로 인해 모나자이트와 수산화나트륨이 히토류수산화물과 인산나트륨으로 변환된 것을 확인할 수 있다.

- [0047] 도 5는 a는 15분, b는 30분, c는 60분, d는 120분, e는 240분 밀링 후 증류수로 세척한 상태에서의 파우더에 대한 X선 회절피크 분석표이다.
- [0048] 도 5의 표를 참조하면, 밀링 후에 증류수로 세척한 파우더에서는 인산나트륨의 회절패턴이 나타나지 않음을 알 수 있으며, 이를 통해 인산나트륨이 모두 증류수에 용해되어 파우더로부터 제거됐다는 것을 확인할 수 있다.
- [0049] 도 6은 각기 다른 시간으로 밀링을 한 후의 파우더의 SEM 사진으로, a는 15분 밀링 후, b는 30분, c는 60분, d는 120분 밀링 후의 사진이며, e와 f는 d의 확대사진이다.
- [0050] 15분 밀링 후의 a상태에서는 작은 입자들을 확인할 수 있으며, 30분과 60분 밀링 후의 b 및 c의 상태에서는 작은 입자들이 뭉쳐서 상대적으로 큰 입자를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 주목할 점은 120분 밀링 후의 d 상태에서는, e의 사진(d사진의 10배 확대 사진)에서 볼 수 있듯이, c 상태에서의 큰 입자가 0.1 ~ 1 $\mu$ m 크기의 미세한 입자들로 이루어진 작은 입자로 다시 분쇄되었음을 확인할 수 있다. 또한, f의 사진(e사진의 10배 확대 사진)에서는 큰 입자에는 많은 크랙이 형성되어 있지만 하나의 조립체를 형성하고 있음을 알 수 있다.
- [0051] 도 7의 g사진을 참조하면, 120분 밀링 후 세척한 파우더는 0.05 ~ 0.2 $\mu$ m 크기의 작은 입자들로 구성되었음을 알 수 있으며, g사진의 확대사진 h에서는 입자의 표면에 크랙이 형성되어 있지만 도 6의 e 및 f와 마찬가지로 큰 하나의 조립체를 형성하고 있음을 알 수 있다.
- [0052] 즉, X선 회절분석과 SEM 사진을 함께 참조하면, 120분 밀링 후에는 분쇄된 입자들이 물리화학적으로 응집되어 큰 조립체를 형성하는 것을 알 수 있는데, 이 조립체는 X선회절분석 결과 히토류수산화물과 인산나트륨이라는 것을 확인하였다.
- [0053] 도 8은 밀링 시간에 따라 모나자이트 내 인의 제거율을 나타내는 그래프이다.
- [0054] 도 8을 참조하면, 밀링 시간이 경과함에 따라 모나자이트 내의 인이 인산나트륨 형태로 변환되었다는 것을 알 수 있으며, 특히 120분을 경과한 후에는 모나자이트로부터 90% 이상의 인이 제거되었음을 확인할 수 있다. 제거된 인은 인산나트륨의 형태로 전환된다.
- [0055] 위 결과들을 참고하면, 본 실험에서와 같은 밀링 조건에서는 120분이 경과하면 대부분의 모나자이트가 메카노케미칼 작용에 의하여 히토류수산화물과 인산나트륨으로 변환된다는 것을 알 수 있다.
- [0056] 이에 본 발명에서는 밀링 시간을 100분 내지 140분, 바람직하게는 120분을 지속시키는 것이 좋다. 100분 미만으로 밀링하는 경우 모나자이트의 변환율이 낮아 바람직하지 않으며, 140분을 초과하는 경우 투입된 에너지에 비하여 변환율이 높게 상승하지 않는 바 경제적이지 못하기 때문이다.
- [0057] 도 9는 도 3의 a 내지 f 상태에서의 시차열분석을 나타낸 그래프이다.
- [0058] 모나자이트 상태(도 9의 a)에서는 특별한 열적 현상이 나타나지 않았으나, 30분간 밀링을 수행한 후의 시차열분석 곡선에는 60 $^{\circ}$ C와 200 $^{\circ}$ C에서 유의미한 발열피크(endothermic peak)가 나타나며, 특히 200 $^{\circ}$ C의 피크는 밀링시간이 증가하면서 더 커지는 것을 확인하였다. 60 $^{\circ}$ C에서의 피크는 밀링 시간의 경과에도 그 값이 증가하지 않는 것으로 미루어 파우더 전체의 탈수현상에 기인했다면, 200 $^{\circ}$ C의 발열피크는 밀링시간의 증가에 따라 증가하는 것에 미루어 히토류수산화물의 탈수현상에 의하여 나타난 피크로 볼 수 있다.
- [0059] 밀링과 세척 후에 얻어진 1g의 파우더에 0.05 ~ 5N 농도의 황산용액 200mm를 첨가하여 상온에서 60분간 흔들면서 애시드 리칭을 수행하였다. 애시드 리칭 후 남은 잔사를 걸러내어 분광광도계로 분석한 결과가 도 10에 나타나 있다.
- [0060] 도 10을 참조하면, 밀링 시간이 증가함에 따라 히토류의 추출율이 획기적으로 증가함을 알 수 있다. 다만, 세륨의 경우 추출율이 다른 원소에 비하여 낮게 나타나는데, 이는 세륨수산화물(Ce(OH)<sub>3</sub>)의 안정성과 관련이 있다. 즉, 밀링과정에서 세륨수산화물이 생성되지만, 세륨수산화물은 화학적으로 불안정하여 산소와 만나 다시 세륨산화물(CeO<sub>2</sub>)로 형성하기 때문이다. 이 세륨산화물은 황산수용액에 대한 용해율이 떨어지는 바 추출율도 저하되는 것이다. 그러나 세륨의 경우에는 황산수용액의 농도를 약간 증가시키는 경우 추출율이 매우 급속하게 향상될 수 있다.

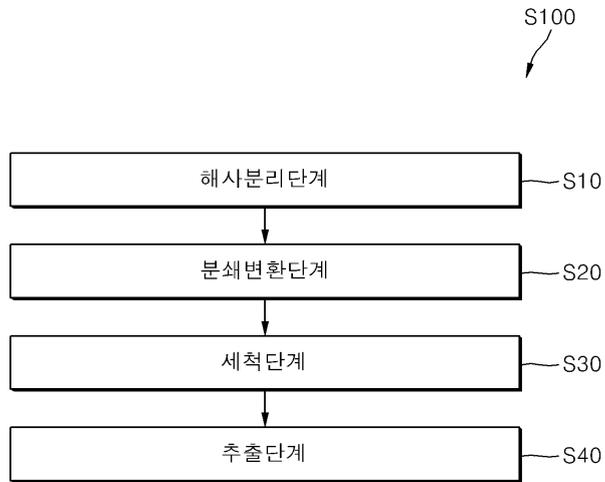
- [0061] 더욱이, 도 10에서 알 수 있듯이, 밀링시간이 120분을 경과하면 세를 포함하여 모든 회토류가 완벽하게 추출되는 바, 볼밀을 사용하여 모나자이트로부터 회토류를 효율적으로 추출할 수 있음을 확인하였다.
- [0062] 또한, 이러한 공정은 상온과 상압에서 이루어지고 온도와 압력 및 pH에 대한 미세한 조절이 필요하지 않으므로 매우 간단하고 경제적으로 사용할 수 있다는 장점이 있다.
- [0063] 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 보호 범위는 첨부된 청구 범위에 의해서만 정해져야 할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

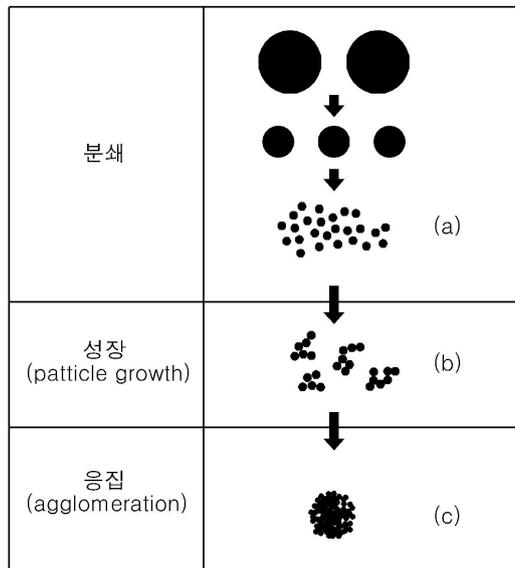
- [0064] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 모나자이트 내 회토류 추출방법의 개략적 흐름도이다.
- [0065] 도 2는 메카노 케미칼 작용을 설명하기 위한 개략적 도면이다.
- [0066] 도 3은 본 발명에 따른 회토류 추출방법의 실험에 사용된 모나자이트의 화학적 조성을 나타낸 표이다.
- [0067] 도 4는 모나자이트와 수산화나트륨 혼합물의 밀링 시간에 따른 파우더의 X선 회절피크를 분석한 표로서, a는 순수 모나자이트에 대한 것이며, b는 15분 밀링 후, c는 30분 경과 후, d는 60분 경과 후, e는 120분 경과 후, f는 240분 경과 후의 각 파우더에 대한 X선 회절피크 분석표이다.
- [0068] 도 5는 a는 15분, b는 30분, c는 60분, d는 120분, e는 240분 밀링 후 증류수로 세척한 상태에서의 파우더에 대한 X선 회절피크 분석표이다.
- [0069] 도 6은 각기 다른 시간으로 밀링을 한 후의 파우더의 SEM 사진으로, a는 15분 밀링 후, b는 30분, c는 60분, d는 120분 밀링 후의 사진이며, e와 f는 d의 확대사진이다.
- [0070] 도 7은 120분 밀링 후에 증류수로 세척한 파우더의 SEM 사진이다.
- [0071] 도 8은 밀링 시간에 따라 파우더로부터 인의 제거율을 나타내는 그래프이다.
- [0072] 도 9는 도 3의 a 내지 f 상태에서의 시차열분석을 나타낸 그래프이다.
- [0073] 도 10은 밀링 시간에 따른 황산용액에서의 회토류 원소 추출율을 나타낸 그래프이다.
- [0074] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0075] S100 ... 모나자이트 내 회토류 추출방법
- [0076] S10 ... 해사분리단계
- [0077] S20 ... 분쇄변환단계
- [0078] S30 ... 세척단계
- [0079] S40 ... 추출단계

도면

도면1



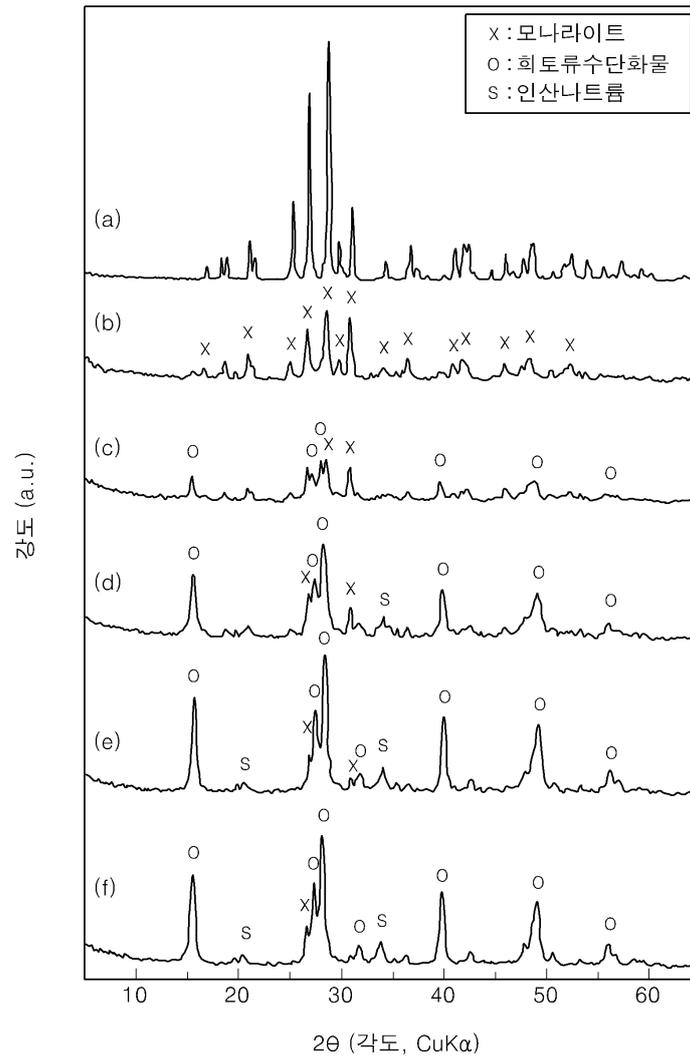
도면2



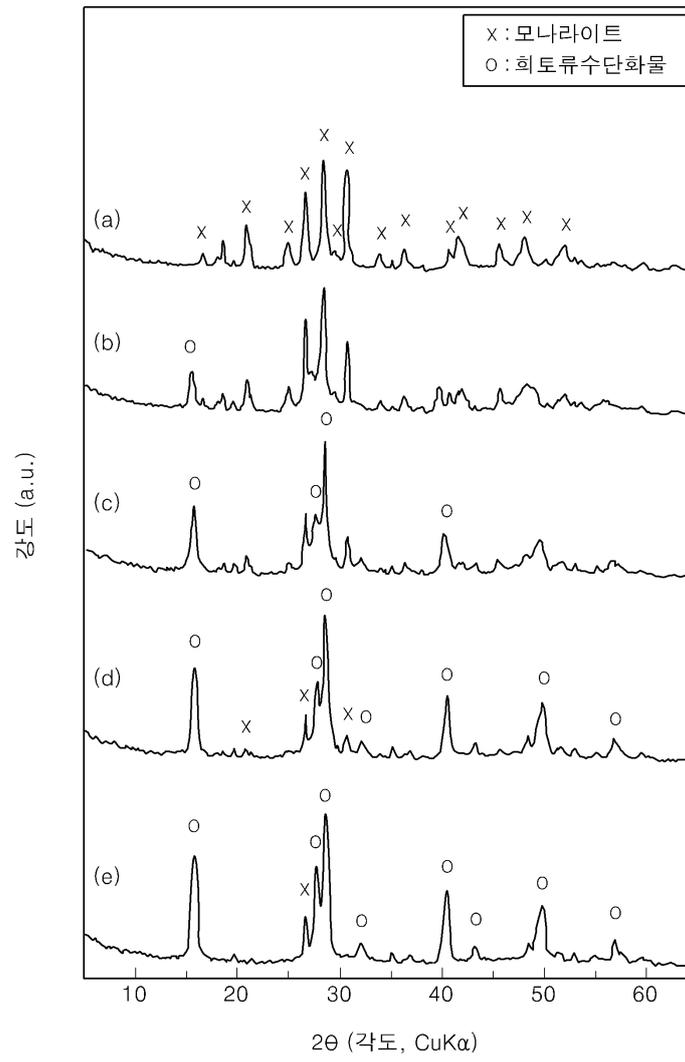
도면3

Ce	La	Nd	Pr	Sm	Gd	Y	P
20.5	8.5	6.9	1.4	0.7	1.5	0.8	11.4

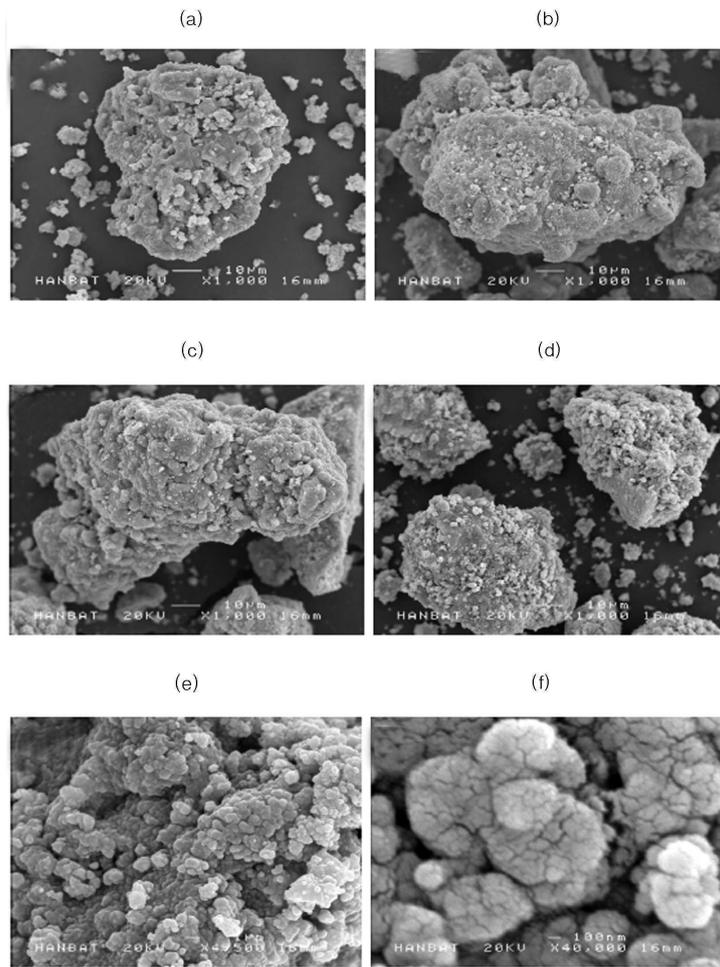
도면4



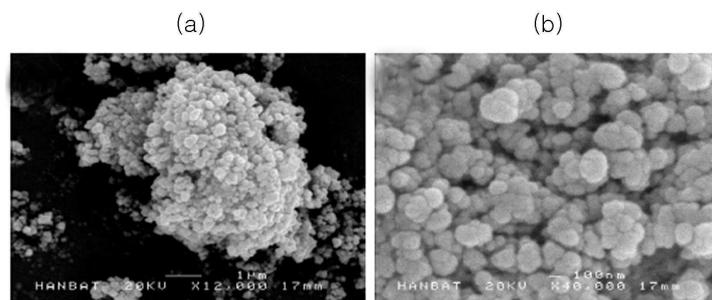
도면5



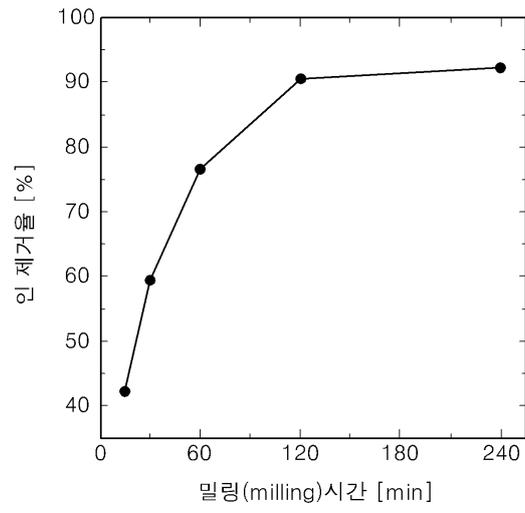
도면6



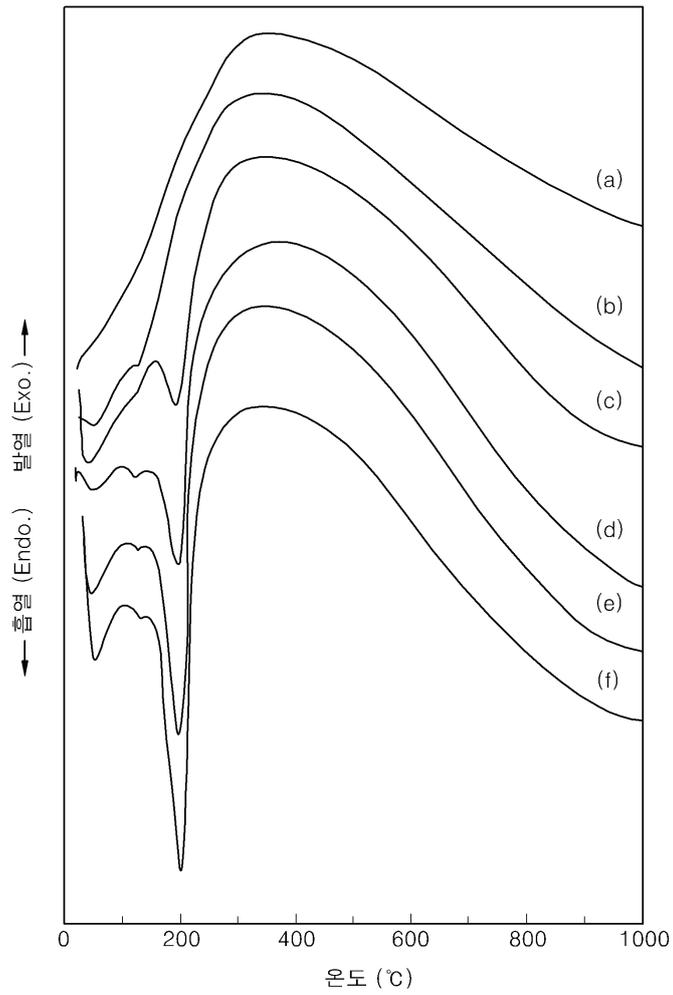
도면7



도면8



도면9



도면10

