



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월16일
 (11) 등록번호 10-1395052
 (24) 등록일자 2014년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22B 3/08 (2006.01) C22B 59/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0060753
 (22) 출원일자 2012년06월07일
 심사청구일자 2012년06월07일
 (65) 공개번호 10-2013-0137297
 (43) 공개일자 2013년12월17일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110076109 A
 KR1020050008061 A
 JP2008231522 A
 JP63028833 A

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
박경호
 대전광역시 서구 청사로 282 수정타운아파트 8동 1508호
남철우
 대전광역시 서구 둔산북로 215 가람아파트 1동 802호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이학왕

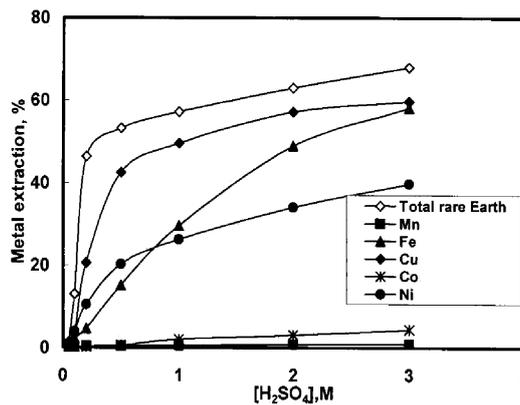
(54) 발명의 명칭 **희토류금속 추출 방법**

(57) 요약

본 발명은 공해상에 부존되어 있는 망간단괴로부터 희토류금속을 효과적이고 경제적으로 회수하는 방법을 제공하는데 있다. 구체적으로 침출수로 황산용액을 이용하여 저농도, 저온에서 희토류금속을 추출하는 방법을 제공한다.

본 발명에 의하면 매장량이 충분한 망간단괴로부터 희토류금속을 회수함으로써 향후 희토류금속의 안정적인 공급에 크게 이바지할 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박진태

대전광역시 유성구 송강로42번길 61 송강청솔아파트 511동 1501호

판카지 쿠마 파르히

인도 오리사주 756020 바라소레 포-티카라팔 에트-나가팔

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GFB2001003

부처명 국토해양부

연구사업명 국토해양기술연구개발사업(해양분야)

연구과제명 심해저 망간단괴 제련기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.03.01 ~ 2016.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

망간단피를 황산용액에 넣어 침출액을 제조하고, 상기 침출액을 고액분리하여 유가금속 슬러지와 희토류금속을 선택적으로 분리하는 희토류금속 추출방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

- a) 망간단피를 파쇄하는 단계;
- b) 상기 파쇄한 망간단피를 황산용액에 넣고, 교반하여 침출액을 제조하는 단계;
- c) 상기 침출액에서 여액과 유가금속 슬러지를 분리하는 단계;
- d) 상기 여액에서 희토류금속을 분리하는 단계;

를 포함하는 희토류금속 추출방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 b)단계에서 침출액 제조 시, 온도가 상온 내지 45℃인 희토류금속 추출방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 d)단계에서 분리하는 이온교환 크로마토그래피법 또는 용매추출법에 의하여 분리하는 것인 희토류금속 추출방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 b)단계의 황산용액의 농도가 0.1M 내지 0.5M인 희토류금속 추출방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 d)단계의 분리는 여액을 자연시효하여 분리하는 것인 희토류금속 추출방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 b)단계의 황산용액의 농도가 1 내지 5M인 희토류금속 추출방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 자연시효는 상온 내지 45℃에서 5 내지 15시간동안 방치하는 것인 희토류금속 추출방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 자연시효는 세륨, 네오디뮴, 란탄, 프라세오디뮴에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 선택적으로 분리

하는 것인 희토류금속 추출방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 심해저 망간 단괴 중에 함유되어 있는 희토류금속을 추출하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 희토류금속(rare earth metals)은 원자번호 57번인 란탄(La)부터 71번 루테튬(Lu)까지의 란탄족과 21번 스칸듐(Sc), 39번 이트륨(Y)을 포함하는 17종류의 원소를 총칭한다. 희토류금속들은 그 특유한 물리적, 화학적 성질 때문에 금속, 화학, 소재 등 모든 산업분야에 있어서 광학유리 및 연마제, 형광재료, 안료, 자성재료, 금속첨가물, 세라믹스 구조 등으로 매우 다양하게 쓰이며 첨단산업소재의 비타민이라고 불리고 있다.

[0003] 희토류금속은 방사성원소인 프로메튬과, 우라늄의 정제과정 중에 미량이 추출되는 스칸듐을 제외하면 지표에 풍부하게 존재한다. 그러나 현재 수요보다 공급의 양이 적어서 희토류금속 생산국가에서 이들 금속을 자원무기화하려고 있는데 이는 크게 세 가지 이유 때문이다. 첫째, 희토류는 대개 이온화합물 등으로 존재하고 있기 때문에 별도의 정제과정을 거쳐야 하며, 상당한 기술을 요하기 때문에 매장량에 비해 정제량이 적으며, 둘째, 추출을 위해 강한 화학약품을 많이 사용하게 되며, 추출과정에서 대량의 독성 폐수가 발생한다. 셋째, 희토류금속은 방사능원소가 함께 물려있는 특성을 갖기 때문에 방사능 오염수도 대량으로 발생하게 된다. 즉 채굴과 추출과정에서 심각한 환경오염이 발생하고 그 재처리 및 정화과정에 많은 비용이 들게 된다. 따라서 희토류금속의 안정적인 확보와 환경오염을 줄일 수 있는 새로운 희토류금속의 정제기술이 필요한 실정이다.

[0004] 현재 희토류금속을 함유하고 있는 광물은 20여종으로 알려져 있으나 광석으로서 실제 공업적으로 사용할 수 있는 것은 Monazite, Bastnasite, Allanite 그리고 Xenotime 정도이다. 광석으로부터 희토류금속의 추출방법은 Monazite와 Xenotime는 진한 황산법과 알카리법이 실용화되어 있다. 진한 황산법은 낮은 비용으로 처리할 수 있지만 공해문제가 발생하고 알카리법은 오토클레이브 (autoclave)가 필요하고 비용이 많이 드나 인산소다가 회수되는 장점이 있다. 한편 Bastnasite는 배소 후 염산침출 방법이 주로 이용된다.

[0005] 한편 심해저 망간단괴에는 희토류금속의 약 0.1 중량% 함유되어 있음에도 불구하고 아직까지 망간단괴로부터 희토류금속의 회수에 관한 보고는 전혀 없는 실정이다. 망간단괴는 수심 3000m 이상의 심해저에 깔려있는 지름 1 내지 15cm의 광물덩어리로 망간, 니켈, 구리, 코발트 등이 다량 함유되어 있으며 희토류금속도 포함하고 있고, 남서태평양에만 무려 1조톤의 망간단괴가 있을 것으로 추정되어 장래의 자원으로 크게 주목받고 있다.

[0006] 망간단괴에서 일반적인 유가금속을 추출하는 기술은 공지기술로 잘 알려져 있다. 이를테면 대한민국 공개특허 10-2009-0067675에는 망간단괴로부터 유가금속 화합물 및 황산나트륨을 동시에 제조하는 방법에 관한 것으로, 과쇄한 망간단괴를 황산에 침출하여 유가금속 슬러지와 여액으로 분리하고 거기에 수산화나트륨으로 중화하여 황산나트륨 용액을 얻는 방법에 대해 기재하고 있다.

[0007] 또한 대한민국 등록특허 10-01659640000에는 심해저 망간단괴로부터 유가금속을 선택하는 방법에 관해 기재하고 있다. 구체적으로 과쇄한 망간단괴를 처리량에 따라 사분기로 분배하고 자력선택기를 통과시켜 자력의 세기에 따라 유가금속을 선택하는 방법에 대해 기재하고 있다. 그러나 현재 망간단괴에 함유된 유가금속을 가급적 제외하면서 희토류금속만 선택적으로 추출하는 방법에 대한 기술은 아직까지 없는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2009-006767 (2009년 06월 25일)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-01659640000 (1998년 12월 15일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 망간단괴로부터 희토류금속만을 선택적으로 추출하는 방법을 제공하고자 한다. 보다 상세하게는 망간단괴에서 유가금속과 희토류금속을 선택적으로 분리함으로써 기존의 발명인 유가금속과 희토류금속이 함께 화합물의 형태로 추출되어 후속단계에서 유가금속과 희토류금속을 다시 분리하는 불필요한 공정을 억제할 수 있는 새로운 희토류금속의 추출방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 망간단괴를 황산용액에 넣어 침출액을 제조하고, 상기 침출액을 고액분리하여 희토류금속을 선택적으로 분리하는 희토류금속 추출방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는,

- [0011] a) 망간단괴를 파쇄하는 단계;
- [0012] b) 상기 파쇄한 망간단괴를 황산용액에 넣고, 교반하여 침출액을 제조하는 단계;
- [0013] c) 상기 침출액에서 여액과 유가금속 슬러지를 분리하는 단계;
- [0014] d) 상기 여액에서 희토류금속을 분리하는 단계;

[0015] 를 포함하는 희토류금속 추출방법에 관한 것이다.

[0016] 이하 본 발명에서 제시하는 희토류금속 추출방법에 대해 상세히 소개한다.

[0017] 먼저 a) 단계로 망간단괴를 파쇄한다. 망간단괴 내에 존재하는 희토류금속은 50 중량% 정도가 표면에 흡착된 형태로 존재하게 된다. 따라서 표면적을 더욱 높이기 위해 파쇄하는 망간단괴의 입자크기는 작을수록 좋다. 바람직하게는 평균입경이 75 μ m 이하가 되도록 파쇄하는 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 평균입경이 1 내지 75 μ m의 범위를 갖도록 파쇄하는 것이 좋다. 망간단괴를 파쇄하는 방법은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서라면 종류에 한정하지 않으며, 구체적으로 볼밀(ball mill), 로드밀(rod mill), 페블밀(pebble mill), 자생분쇄(autogenous mill), 크러셔(crusher), 진동밀(vibration mill), 열응력, 초음파 및 물리화학적 방법 모두 이용할 수 있다.

[0018] b)단계는 상기 파쇄한 망간단괴를 황산용액에 넣고 교반하여 침출액을 제조하는 단계이다. 상기 황산용액의 농도는 희토류금속의 회수방법에 따라 다르다. 본 발명에서는 여액을 분별결정법, 분별침전법, 선택적산화환원법, 이온교환 크로마토그래피법, 용매추출법 및 추출 크로마토그래피법 등에서 선택되는 어느 하나의 방법을 이용하여 희토류금속을 분리하는 제 1 회수방법과, 여액을 자연시효하여 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr)에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속만을 먼저 분리하여 회수하는 제 2 회수방법 중에서 하나를 선택할 수 있다.

[0019] 본 발명에서 소개하는 제 1 회수방법으로 희토류금속을 추출하는 경우 황산용액의 농도는 0.01 내지 0.5M의 범위를 갖는 것이 좋으며 바람직하게는 0.2 내지 0.3M의 농도범위가 좋다. 황산용액의 농도가 0.01M를 미만인 경우 농도가 너무 낮아 망간단괴로부터 희토류금속을 추출하기 어려우며, 농도가 0.5M을 초과하는 경우 희토류금속의 추출율은 증가하나, 망간, 구리, 코발트 등의 유가금속의 추출율 또한 증가하게 되며, 상기 유가금속은 희토류금속과 함께 이온화하여 있으므로, 여액에서 유가금속과 희토류금속을 화합물 형태로 추출한 후 유가금속과 희토류금속을 분리하는 공정을 더 수반하게 된다.

[0020] 제 2 회수방법은 자연시효법을 이용하여 전체 희토류금속 중 일부만을 선택하여 추출하는 방법이다. 상기 자연시효법은 금속 간 용해도 차이를 이용하여 분리하는 방법으로 본 발명에서는 세륨, 네오디뮴, 란탄, 프라세오디뮴에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속만을 선택적으로 분리할 수 있다. 상기 세륨, 네오디뮴, 란탄, 프라세오디뮴은 여액 내에서 황산염의 형태로 존재하게 되며, 이들 희토류금속의 황산염은 진한 황산용액 내에서 용해도가 매우 낮아 용해되더라도 쉽게 침전된다. 반면에 구리, 니켈, 코발트, 망간 등의 유가금속과 상기 세륨, 네오디뮴, 란탄, 프라세오디뮴을 제외한 희토류금속들은 용해도가 매우 높아 침전되지 않고 여액 내 이온상태로 존재한다. 따라서 제 2 회수방법은 제 1 회수방법보다 높은 농도의 황산용액을 침출액으로 사용하는 것이 좋다.

[0021] 상기 제 2 회수방법의 황산용액의 농도는 1 내지 5M의 범위를 갖는 것이 좋으며, 바람직하게는 2.5 내지 3.5M의 범위를 갖는 것이 좋다. 상기 황산용액의 농도가 1M 미만인 경우 자연시효 효과가 없으며, 황산용액의 농도가 5M을 초과하는 경우 유가금속의 추출율이 급격히 증가하게 되어 상기 세륨, 네오디뮴, 란탄 및 프라세오디뮴을 제외한 희토류금속을 유가금속과 분리하는 공정이 어려워진다.

[0022] 상기 침출액 제조 단계에서 교반속도는 200 내지 800rpm이 좋다. 교반속도가 200rpm 미만의 경우 희토류금속의

침출속도가 현저히 저하되며 800rpm을 초과하면 침출속도가 더 이상 증가하지 않는다.

- [0023] 침출액의 온도는 상온 내지 45℃의 범위를 갖는 것이 좋으며 바람직하게는 20 내지 45℃의 범위가 좋다. 침출액의 온도가 너무 낮으면 침출율이 감소하며, 온도가 45℃를 초과하면 유가금속이 함께 추출되어 분리가 어려워질 수 있다.
- [0024] c)단계에서는 상기 b)단계에서 제조한 상기 침출액을 여액과 유가금속 슬러지로 고액 분리한다. 고액 분리 방법은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내라면 종류에 한정하지 않으며, 바람직하게는 일반적인 여과망을 이용하거나 원심분리, 스크린방식, 스크류 프레스, 필터 프레스 및 벨트 프레스 등을 사용할 수 있다. 상기 여액의 농도는 침출과정에 사용된 황산용액의 농도에 따라 다르나 5 내지 30wt%일 수 있다.
- [0025] 상기 d) 단계는 상기 c)단계에서 분리된 여액에서 회토류금속을 회수한다. 본 발명에서는 회토류금속을 회수하는 방법으로 상기 b)단계에서 기재한 것처럼 제 1 회수방법과 제 2회수방법으로 나눌 수 있다.
- [0026] 상기 제 1 회수방법에 따른 침출액을 제조한 경우 분별결정법, 분별침전법, 선택적 산화환원법, 이온교환 크로마토그래피법, 용매추출법 및 추출 크로마토그래피법 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 이온교환수지를 이용한 이온교환 크로마토그래피법이나, 용매추출법을 이용하는 것이 좋다.
- [0027] 이온교환 크로마토그래피법은 강산성 이온교환수지를 이용한 용리 크로마토그래피법이나 에틸렌디아민아세트산(ethylenediamine tetra-acetic acid, EDTA), 하이드록시에틸렌디아민아세트산(hydroxyl ethyl-ethylenediamine triacetic acid, HEDTA) 및 디에틸트리아민아세트산(diethyltriamine pentaacetic acid, DTPA) 등을 용리제로 사용한 치환 크로마토그래피법을 이용하는 것이 좋다. 또한 용매추출법은 회토류 추출제를 이용하여 회토류 양이온을 복합체화 하여 유기상에 용해되어 추출할 수 있는 형태로 만드는 것으로 추출제로 중성과 산성 인(phosphorous) 시약들을 포함하는 유기인산(organophosphorous-based) 추출제, 카르보닐산(carboxylic acids) 및 아민(amine) 등을 사용하는 것이 좋다. 바람직하게는 트리부틸포스페이트(tributyl phosphate, TBP), 2-에틸헥실인산(bis(2-ethyl-1-hexyl)-phosphinic acid, HEH/EPA), 나프텐산(Naphthenic acid), 세컨더리 카본 프리머리 아민(AN-19), 트리알킬아민(Alamine 336) 및 클로로메틸트리알킬아민(Aliquat 336) 등을 사용할 수 있다.
- [0028] 제 2 회수방법에 따른 침출액을 제조한 경우 자연시효(aging)법을 이용하여 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr)에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속만을 분리할 수 있다. 상기 세륨, 네오디뮴, 란탄, 프라세오디뮴은 여액 내에서 황산염의 형태로 존재하게 되는데, 이들 회토류금속의 황산염은 진한 황산용액 내에서 용해도가 매우 낮아 용해되더라도 쉽게 침전된다. 반면에 구리, 니켈, 코발트, 망간 등의 유가금속과 상기 세륨, 네오디뮴, 란탄, 프라세오디뮴을 제외한 회토류금속들은 용해도가 높아 침전되지 않고 여액 내 이온상태로 존재하게 되므로 상기 세륨, 네오디뮴, 란탄, 프라세오디뮴만 선택적으로 쉽게 분리할 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 소개하는 자연시효를 하기 위해선 먼저 침출액을 제조하기 위해 망간단괴를 황산용액에 침지시킨다. 이때 망간단괴는 상기 a)단계와 동일 또는 상이한 크기로 분쇄할 수 있다.
- [0030] 자연시효를 하기 위한 침출액을 제조할 때, 황산용액의 농도는 1 내지 5M의 범위를 갖는 것이 좋고, 바람직하게는 2.5 내지 3.5M의 범위를 갖는 것이 좋다. 상기 황산용액의 농도가 1M 미만인 경우 자연시효 효과가 없으며, 황산용액의 농도가 5M을 초과하는 경우 유가금속의 침출율이 급격히 증가하게 되며, 상기 세륨, 네오디뮴, 란탄 및 프라세오디뮴을 제외한 황산용액 내에 남아있는 회토류금속이 상기 유가금속과 혼합물을 형성하게 되어 이를 회수하기 위한 후처리공정이 어려워진다.
- [0031] 침출액이 제조되면 상기 침출액을 여액과 유가금속 슬러지로 고액분리한다. 분리하는 방법은 본 발명이 이루고자 하는 목적 내라면 종류에 한정하지 않는다.
- [0032] 고액분리 단계를 거쳐 분리된 여액은 상온 내지 45℃의 온도, 바람직하게는 20 내지 45℃에서 5 내지 15시간 동안 방치하면 세륨, 네오디뮴, 란탄, 프라세오디뮴 등이 황산염의 형태로 침전되어 다른 유가금속이나 회토류금속으로부터 상기 나열한 회토류금속들을 선택적으로 분리할 수 있다. 또한 제조된 여액에는 상기 선택적으로 분리된 회토류금속 이외에 나머지 회토류금속이나 유가금속도 함께 포함되어 있으므로 상기 자연시효법을 이용하여 회토류금속을 선택적으로 분리한 후 나머지 회토류금속을 여액으로부터 다시 분리하는 공정을 추가할 수 있다. 여액에서 회토류금속을 분리하는 방법은 상기 이온 크로마토그래피나 용매추출법 등을 포함하는 제 1 회수방법과 동일 또는 상이한 방법을 사용할 수 있다. 다만 이 경우에는 침출액으로 사용한 황산용액의 농도가 높으므로 제조된 여액에 유가금속도 같이 포함될 수 있다. 따라서 이 경우 여액에서 회토류금속과 유가금속의 화합

물을 먼저 추출한 후, 유가금속과 희토류금속을 분리하는 공정이 더 포함될 수 있다.

[0033] 또한 본 발명에선 상기 유가금속 슬러지에서 유가금속을 화합물의 형태로 회수할 수 있다. 상기 유가금속 슬러지에서 유가금속 화합물을 회수하는 방법은 이온교환수지법, 용매추출법 및 전기분해 등 일반적인 방법을 이용하여 회수할 수 있다. 먼저 유가금속 슬러지를 황화물 또는 염화물 침출용액을 제조하고 유가금속 슬러지를 침출하여 불용성 잔사를 제거한다. 그 후 희석제를 사용하여 pH에 따른 용매추출을 하거나 이온교환수지를 통과시켜 흡착에 의해 유가금속 화합물을 회수할 수 있다. 상기 유가금속화합물은 구리, 니켈, 코발트, 망간, 철, 아연, 티타늄, 알루미늄, 크롬, 납, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 백금, 금으로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 의하면 심해저 망간단괴로부터 다른 유가금속과 분리하여 희토류금속을 선택적으로 추출할 수 있으며, 저농도의 황산을 침출액으로 이용함으로써 환경오염을 줄일 수 있다. 또한 침출액을 제조할 때 온도가 상온 내지 45℃의 범위에서 제조가 가능하여 추가적인 에너지의 사용이 줄어들며, 간단한 공정으로 효과적이고 경제적으로 추출할 수 있다. 또한 이로 인해 소재산업 분야에서 수요가 급등하는 희토류금속의 안정적인 확보에도 큰 기여를 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 침출제로 사용한 황산의 농도가 희토류 및 유가금속들의 침출율(%)에 미치는 영향을 나타낸 그림이다.
 도 2은 용액의 반응온도가 희토류 및 유가금속들의 침출율(%)에 미치는 영향을 나타낸 것이다.
 도 3는 침출용액을 자연시효한 후 침전물의 XRD 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 이하 실시예는 본 발명을 상세하게 설명하기 위한 하나의 예시에 지나지 않으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 하기 실시예 및 비교예에서 얻어진 희토류 금속과 유가금속의 농도 및 침출율 등을 다음과 같이 측정하였다.

[0038] (금속의 농도)

[0039] 용액중의 희토류금속의 농도는 ICP-MS (제조회사 Perkin Elmer, 모델명 Elan DRC 2)를 사용하여 1% 질산용액으로 시료용액을 1000배 희석하여 측정범위 1.0 - 100 ppb에서 분석을 하였다. 한편 구리, 니켈, 코발트, 망간과 철의 농도는 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrometer, Perkin Elmer사 제품, 모델 AA-400)를 이용하여 측정하였다. 10% 염산을 사용하여 시료용액을 1000배 희석시킨 후 wavelength는 구리 324.8nm, 철 248.3nm, 코발트 240.7nm 그리고 니켈 232.0nm에서 분석을 하였다.

[0040] (금속의 침출율)

[0041] 금속의 침출율은 아래와 같이 계산하였다.

[0042] 금속의 침출율 = (침출된 금속 이온의 양/침출시료 중에 함유된 금속의 양) x 100

[0043] (XRD 측정)

[0044] XRD은 산물의 구성물질을 확인할 수 있는 방법으로서 RIGAKU사의 R4-200 기종을 사용하였다. 측정은 분말시료 약 0.4g을 준비하여 스캐닝 각도 (scanning angle) 10-80°에서 측정하였다. 일치하는 XRD peak는 SRD Data process software를 사용하여 확인하였다.

[0045] (망간단괴)

[0046] 망간단괴의 평균 입경은 75 μ m이며 하기 표 1에 금속조성을 나타내었다. 하기 표 1에서 유가금속은 Mn, Fe, Cu, Co, Ni이며, 나머지 성분은 모두 희토류금속을 나타낸다.

[0047] [표 1]

성분	mg/kg	성분	mg/kg
Y	94.03	Er	16.7
La	100	Tm	2.68
Ce	298	Yb	16.1
Pr	37.7	Lu	2.7
Nd	148	Th	27.6
Sm	37.9	U	4.91
Eu	10.3	Mn	2,392,000
Gd	37.5	Fe	373,000
Tb	6.63	Cu	8,800
Dy	32.6	Co	1,530
Ho	6.71	Ni	10,200

[0048]

[0049] [실시에 1 및 비교예 1 내지 3]

[0050] 망간단괴 25g와 표 2의 네가지 침출제 250ml를 각각 등근 바닥 플라스크(round bottom flask)형 반응기에 투입하고 (고액농도비: 10%) 침출실험을 행하였다. 가열맨틀을 이용하여 온도를 30℃로 조절하고, 반응시간 2시간, 교반속도를 500rpm으로 하여 침출액을 제조하였다. 제조된 각각의 침출액은 여과지 (규격; 5C)를 사용하여 여액과 유가금속 슬러지로 분리하였다. 분리된 각각의 여액은 둘로 나누어 1% 질산용액으로 여액을 1000배 희석한 다음 ICP-MS를 이용하여 희토류금속의 농도를 측정하였으며, 나머지 여액은 10% 염산을 이용하여 1000배로 희석시킨 후, 원자흡광분석기를 이용하여 유가금속의 농도를 측정하였다. 측정된 농도를 바탕으로 침출율을 계산하여 침출제 종류에 따른 희토류금속 및 유가금속들의 침출율을 분석하여 표 2에 기재하였다.

[0051] [표 2]

실시에/ 비교예	침출제	침출율 (%)					
		희토류금속	Mn	Fe	Cu	Co	Ni
실시에 1	0.2M H ₂ SO ₄	46.38	0.33	4.67	20.60	0.20	10.44
비교예 1	0.2M NaOH	4.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
비교예 2	0.2M H ₂ SO ₄ + 0.35M H ₂ SO ₃	45.88	95.24	44.24	90.34	92.76	92.37
비교예 3	0.35M H ₂ SO ₃	0.00	16.12	0.02	0.01	0.05	0.37

[0052]

[0053] 상기 표 2에서 0.2M NaOH을 사용한 비교예 1이나 0.35M H₂SO₃을 침출액으로 사용한 비교예 3의 경우 희토류금속이 거의 추출되지 않았다. 0.2M의 H₂SO₄ 과 0.35M의 H₂SO₃ 혼합용액을 침출액으로 사용한 비교예 2는 희토류금속이 약 46% 추출되었다. 그러나 비교예 2는 0.2M H₂SO₄를 침출액으로 사용한 실시에 1보다 망간, 철, 구리 등의 유가금속이 훨씬 많이 추출된 것을 알 수 있다. 이는 첨가한 H₂SO₃이 MnO₂의 환원제로 작용하였기 때문이며, 0.35M의 H₂SO₃은 망간단괴 중의 MnO₂를 환원시키기 위한 당량비의 1.5배에 해당한다. 망간 단괴 중의 유가금속의 상당량이 망간단괴의 주성분인 MnO₂와 구조적으로 결합하고 있으므로 이들 금속을 완전히 추출하기 위해서는 MnO₂를 환원시켜 용해하여야 한다. 따라서 희토류금속만을 선택적으로 추출하기 위해서는 침출액을 산성용액의 혼합용액을 사용하는 것 보다 황산만을 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

[0054] [실시에 2 내지 8]

[0055] 망간단괴 25g와 표 3에 기재된 황산의 농도가 다른 7가지 용액 250ml를 각각 등근 바닥 플라스크(round bottom flask)형 반응기에 투입하고 (고액농도비: 10%) 침출실험을 행하였다. 가열맨틀을 이용하여 온도를 30℃로 조절하고, 반응시간 2시간, 교반속도를 500rpm으로 하여 침출액을 제조하였다. 제조된 각각의 침출액은 여과지 (규격: 5C)를 사용하여 여액과 유가금속 슬러지로 분리하였다. 분리된 각각의 여액은 둘로 나누어 1% 질산용액으로 여액을 1000배 희석한 다음 ICP-MS를 이용하여 희토류금속의 농도를 측정하였으며, 나머지 여액은 10% 염산을 이용하여 1000배로 희석시킨 후 원자흡광분석기를 이용하여 유가금속의 농도를 측정하였다. 분석한 데이터 중

황산농도 변화에 따른 유가금속 (망간, 철, 구리, 코발트, 니켈)과 전체 희토류금속의 침출율은 표 3에 및 도 1에, 희토류금속들 각각의 침출율과 전체 희토류금속의 추출비는 표 4에 각각 정리하였다.

[0056] 표 3에서 보는 바와 같이 황산의 농도가 0.2M까지는 희토류금속의 침출율이 급격히 증가하며 그 이상의 황산농도에서는 서서히 증가하고 있다. 황산의 농도가 0.05M에서 0.2M로 증가함에 따라 희토류금속의 침출율은 1.5%에서 46.4%로 급격히 증가하고 있다. 한편 황산의 농도가 0.5M, 1.0M, 2.0M 그리고 3.0M로 증가함에 따라 희토류금속의 침출율은 53.2%, 57.2%, 63.0% 그리고 68.1%로 서서히 증가하고 있으나 다른 유가금속들의 침출율도 황산농도가 증가함에 따라 같이 증가하고 있다. 즉 황산의 농도가 0.05M에서 3.0M로 증가함에 철, 구리, 그리고 니켈의 침출율은 각각 0.03%, 0.07%, 0.13% 그리고 0.9%에서 55.3%, 59.8%, 4.4% 그리고 39.8%로 증가하였다. 따라서 희토류금속만을 선택하여 추출하기 위해서는 황산의 농도가 0.5M 이하인 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

[0057] 한편 하기 표 4에서 보는 바와 같이 3M 황산을 침출액으로 사용 시 희토류금속의 대부분은 최대 90%까지 추출할 수 있으나 Ce, La, Nd, Eu, Pr 그리고 Th는 각각 44.6%, 55.3%, 84.7%, 85.8%, 76.4% 그리고 78.8%로 다른 희토류금속보다는 낮은 침출율을 보여주고 있다.

[0058] [표 3]

실시예	황산 용액(M)	희토류 금속(%)	망간(%)	철(%)	구리(%)	코발트 (%)	니켈(%)
실시예 2	0.05	1.5	0.0	0.0	0.1	0.1	0.9
실시예 3	0.1	13.1	0.1	2.2	3.4	0.2	4.0
실시예 4	0.2	46.4	0.3	4.6	20.6	0.2	10.4
실시예 5	0.5	53.2	0.5	15.2	42.5	0.6	20.2
실시예 6	1.0	57.2	0.6	29.5	49.6	2.1	26.2
실시예 7	2.0	63.0	0.8	49.0	57.2	3.1	34.1
실시예 8	3.0	68.1	0.9	58.2	59.8	4.4	39.8

[0059]

[0060] [표 4]

실시예	황산 농도	침출율 (%)								
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
실시예2	0.05 M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.94	0.00	0.00
		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	전체 추출비
		3.37	2.09	4.19	1.99	1.86	2.59	6.16	8.35	1.50
실시예3	0.1M	11.62	11.80	0.00	20.69	20.95	26.12	29.32	29.07	27.90
		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	전체 추출비
		33.13	32.49	32.93	29.10	27.95	27.04	12.32	35.23	13.06
실시예4	0.2M	72.03	37.50	15.77	54.64	64.59	69.13	63.20	68.80	67.42
		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	전체 추출비
		72.70	67.36	69.88	64.55	66.09	62.59	39.13	72.91	46.38
실시예5	0.5M	84.15	39.80	17.11	66.58	76.35	81.06	76.70	79.41	81.60
		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	전체 추출비
		84.66	82.72	84.19	81.72	82.61	80.37	63.77	82.29	53.22
실시예6	1.0M	85.75	41.99	24.50	68.97	78.11	83.17	77.77	81.12	83.56
		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	전체 추출비
		86.96	85.39	86.89	84.70	85.53	84.81	70.72	83.50	57.19
실시예7	2.0M	89.42	45.60	33.56	73.47	82.30	87.49	82.72	85.87	88.08
		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	전체 추출비
		90.89	89.72	90.54	89.18	89.32	89.26	77.10	85.95	62.99
실시예8	3.0M	89.51	55.30	44.63	76.02	84.70	89.83	85.82	88.27	88.39
		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	전체 추출비
		90.98	90.01	90.84	89.93	90.31	89.63	78.79	88.52	68.06

[0061]

[0062]

[실시예 9 내지 13]

[0063]

망간단괴 25g와 0.2M 황산용액을 250ml를 둥근 바닥 플라스크(round bottom flask)형 반응기에 투입하고 (고액 농도비: 10%) 가열맨틀을 이용하여 30, 45, 60, 75, 90℃의 온도에서 반응시간 2시간, 교반속도를 500rpm으로 하여 각각의 침출액을 제조하였다. 제조된 각각의 침출액은 여과지 (규격: 5C)를 사용하여 여액과 유가금속 슬러지로 분리하였다. 분리된 각각의 여액은 물로 나누어 1% 질산용액으로 여액을 1000배 희석한 다음 ICP-MS를 이용하여 희토류금속의 농도를 측정하였으며, 나머지 여액은 10% 염산을 이용하여 1000배로 희석시킨 후 원자흡광분석기를 이용하여 유가금속의 농도를 측정하였다. 침출액의 온도변화에 따른 희토류금속과 유가금속들의 침출율은 표 5 및 도 2에 각각 나타내었다.

[0064] [표 5]

실시예	반응온도(℃)	희토류금속(%)	망간(%)	철(%)	구리(%)	코발트(%)	니켈(%)
실시예 9	30	46.4	0.3	4.6	20.6	0.2	10.4
실시예 10	45	57.6	0.4	4.8	23.7	0.3	31.8
실시예 11	60	57.8	0.4	4.9	25.2	0.3	39.2
실시예 12	75	59.5	0.5	5.0	25.6	0.3	40.2
실시예 13	90	60.0	0.5	5.6	26.3	0.3	40.7

[0065]

[0066] 표 5에서 알 수 있듯이 반응온도가 30℃에서 45℃로 증가하면 희토류금속의 침출율은 46.4%에서 57.6%로 증가하며 그 이상의 온도에서는 일정한 침출율을 보이고 있다. 한편 니켈과 구리의 침출율은 30℃에서 60℃로 증가하면 각각 10.4%에서 39.2%로 20.6%에서 25.2%로 증가하였다. 한편 코발트, 철 그리고 망간은 상기 실험온도 범위에서는 침출율이 거의 변하지 않았다. 따라서 침출액의 제조 시 온도를 45℃ 이하로 하여야 희토류금속의 추출이 원활하다는 것을 알 수 있다.

[0067] [실시예 14]

[0068] 자연시효에 따른 희토류금속 침출율 변화를 알아보기 위해 아래와 같이 실험을 수행하였다. 먼저 망간단괴 25g와 3M 황산용액 250ml를 둥근 바닥 플라스크(round bottom flask)형 반응기에 투입하고 (고액농도비: 10%) 침출 실험을 행하였다. 가열맨틀을 이용하여 온도를 30℃로 조절하고, 반응시간 2시간, 교반속도를 500rpm으로 하여 침출액을 제조하였다. 제조된 침출액은 여과지 (규격: 5C)를 사용하여 여액과 유가금속 슬러지로 분리하였다. 이 때 얻어진 여액을 먼저 침출액 중 희토류금속의 농도를 ICP-MS를 이용하여 측정하고, 상온(25℃)에서 교반하지 않고 6시간동안 방치하여 자연시효를 행한 결과 황산염 형태의 침전물이 나타났다. 그 뒤 자연시효한 침출액 중 희토류금속의 농도를 ICP-MS를 이용하여 측정하고, 시효 전과 시효 후의 측정된 농도를 이용하여 침전율을 계산하여 표 6에 나타내었다. 또한 XRD 측정 결과는 도 3에 나타내었다.

[0069] [표 6]

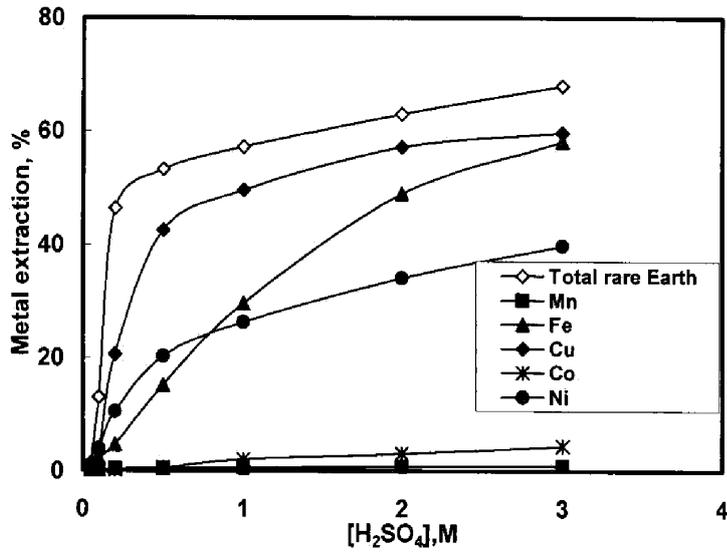
희토류금속	Ce	La	Nd	Pr
침출액 중의 농도 (mg/L)	13.3	5.53	12.24	2.9
자연시효 후 농도 (mg/L)	1.16	0.71	1.70	0.57
침전율 (%)	91.3	87.2	86.1	80.0

[0070]

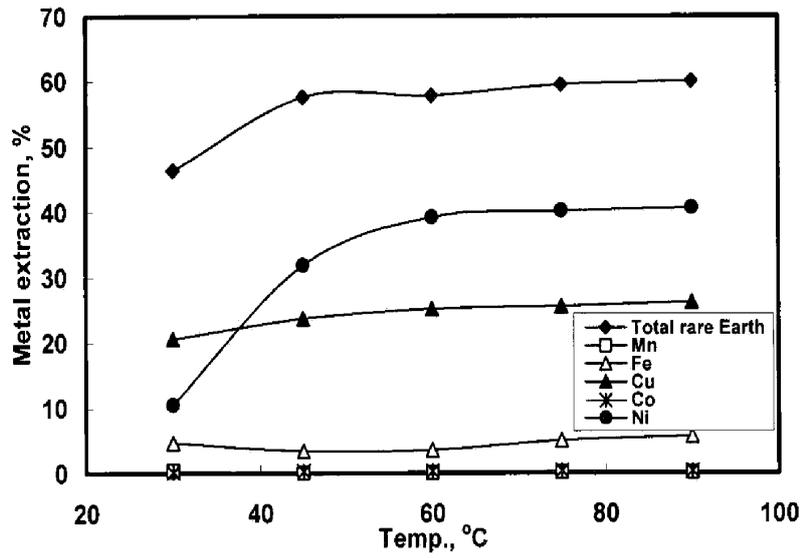
[0071] 도 3에서 보는 바와 같이 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr)의 황산염 형태임을 확인할 수 있었다. 또한 표 6에서 보여주는 바와 같이 Ce, Nd, La 그리고 Pr의 침전율은 각각 91.3%, 87.2%, 86.1% 그리고 80.0% 이었다. 한편 다른 희토류금속들과 유가금속 (구리, 코발트, 망간, 철, 니켈)의 침전은 전혀 일어나지 않았다.

도면

도면1



도면2



도면3

