희토류 선광/정제 공정 중 발생한 오염원의 특성 및 처리기술

Characteristics of Pollutants by Rare Earth Mine Decomposition/Purification Process, and of Treatment Technology

강경림* · 김덕민** · 김승섭*** · 김지형****

Kang, Kyounglim · Kim, Dukmin · Kim, Seoungsup · Kim, Jeehyeong

Abstract

In this study, it was observed that the characteristics of pollutants produced during the processes of ore dressing and purification depends on the properties of rare earth and deposits from natural resources. The commercially important rare earth minerals discerned in this study were ion adsorption deposit, carbonate bastnasite and phosphate monazite. The ore dressing process for ion adsorption deposit elution was done by use of ammonium sulfate and calcination, while the process for bastnasite and monazite was smashing/grinding, gravity/magnetic separation and flotation. The process of decomposition/separation is mainly adopted for the purification process of rare-earth oxide by acid/alkali, P507 ($C_{16}H_{35}O_3P$)/oxalic acid ($H_2C_2O_4$) and carbonation and calcination. At the ore dressing process, dominant water pollutants were heavy metals, fluoride, sulphate, arsenic, and radioactive compounds, while purification process generally produced harmful gases (HF, NO_x , SO_x , CO), radioactive tailings and wastewater with heavy metals, fluoride, ammonium, radioactive materials (Th, U), and organic pollutants. Harmful gases were specifically generated from acid/alkali decomposition process while organic pollutants were originated from separation/purification process. To treat wastewater, chemical precipitation could be applied to remove heavy metal, fluoride and radioactive compounds, and stripping and struvite precipitation treated ammonium ions, while oxidation treated organic compounds.

Key words : Rare earth, Ion adsorption deposit, Bastnasite deposit, Monazite deposit, Dressing, Decomposition/Purification, Radioactive Tailings, Wastewater

요 지

본 연구에서는 희토류의 특성과 자연에 부존하는 광상에 따른 선광 및 정제(분해침출/분리정제)공정 중 발생한 오염원 특성 및 처리기술에 대한 연구를 수행하였다. 연구결과 상업적으로 중요한 희토류광물은 이온흡착광, 탄산염계열의 바스트네사이트 및 인산염계열의 모나자이트이다. 이온흡착광의 선광공정은 황산암모늄을 이용한 용출 및 1,000에서 하소 과정이며, 바스트네사이트와 모나자이트의 선광공정은 파쇄/분쇄, 비중/자력선별 및 부유선별과정이다. 또한 분해침출/분리정제 공정은 산알칼리 분해침출, P507($C_{16}H_{35}O_3P$)/옥살산($H_2C_2O_4$)을 이용한 분리정제 및 탄산화와 하소과정을 통한 정제과정이었다. 이 중 선광공정에서 발생한 오염원은 중금속, 불소, 황산염, 비소 및 방사성물질을 함유하는 광미이며, 분해침출/분리정제과정에서 발생하는 오염원은 유해가스 (HF, NO_x , SO_x , CO)와 방사성 광물찌꺼기, 그리고 중금속, 불소, 암모늄, 방사성물질(Th, U), 유기물 등을 함유하는 폐수이다. 유해가스는 산알칼리 흡수탑을 이용하여 처리하며, 방사성 광물찌꺼기는 건조 후 밀폐보관하고, 폐수처리공정은 중금속, 불소 및 방사성물질의 경우 화학적 침전, 암모늄이온의 경우 stripping, struvite 침전, 그리고 유기물은 산화공정으로 처리한다. 보다 경제적이고 운영이 용이한 처리기술로 입상 알칼리제를 활용한 화학적 침전과 미량의 방사성물질 제거를 위한 입상 광산배수 슬러지 흡착공정을 제안한다.

핵심용어 : 이온흡착광상, 바스트네사이트광상, 모나자이트광상, 선광, 분해/분리, 광물찌꺼기, 방사성함유 폐수

*정회원. 고려대학교 건축사회환경공학부 석사과정(E-mail: kangyounglim7@gmail.com)

Member. Ms Candidate, School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University

**한국광해관리공단 수질토양기술팀 연구원

Researcher, Institute of Mine Reclamation Technology Water Treatment Research Team, Mine Reclamation Corporation

***정회원. 수원과학대학교 환경보건과 교수

Member. Professor, Department of Environment and Health Science, Suwon Science College

****교신저자, 정회원, 고려대학교 건축사회환경공학부 교수(Tel: +82-2-3290-3318, Fax: +82-2-928-7656, E-mail: hyeong@korea.ac.kr)

Corresponding Author. Member. Professor, School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University

1. 서론

희토류(Rare earth elements)란 원소기호 57번 란타넘부터 71번 루테튬까지 란타넘계 원소 15개와 화학적 특성이 유사한 21번 스칸듐(Scandium, Sc), 39번 이트륨(Yttrium, Y) 등 2개 원소를 포함한 총 17개 원소를 총칭하는 말이다.

희토류는 광상에 따라 산화물 혹은 수산화물(Oxides and hydroxides)계열 형태로 존재하며, 현재까지 Aeschynite를 포함한 약 10종, 탄산화물 계열(Carbonates)의 바스트네사이트(Bastnasite)를 포함한 약 5종, 인산염 혹은 불소(Phosphates and fluorides)계열의 모나자이트(Monazite)를 포함한 약 13종, 실리케이트(Silicates) 계열의 Allanite를 포함한 약 12종 및 이온흡착광상 계열 1종이 발견되었으며(Long *et al.*, 2012), 상업적으로 중요한 희토류 광물은 바스트네사이트, 모나자이트 및 이온흡착광이다.

희토류 원소는 산소와 잘 반응하여 안정된 화합물을 형성할 뿐만 아니라 비교적 높은 융점과 비중, 높은 전도율과 열전도도를 가지며, 또한 상대적으로 탁월한 화학적·전기적·자성적·발광적 성질을 갖는다. 때문에 희토류는 하이브리드 자동차(Hybrid vehicles), 자동차 촉매(Automotive catalyst), 평면스크린(Flat panel displays), 수소저장합금, 세라믹, 자성 재료, 발광재료, 광학용 유리 등 에너지 저장분야(초전도체, 고속 원심분리기, 자기분리기, 초전도 벌크 모터 등), 국방분야(정밀유도탄, 레이저유도 스마트폭탄, 첩보위성 등), 농업분야(비료 등) 등 첨단기술에 많이 적용된다(Korea resources corporation, 2011).

그러나 첨단산업의 비타민으로 불리는 희토류는 녹색 성장의 필수 요소임에도 불구하고 개발과정에서 심각한 환경문제를 발생시킨다. 희토류의 선광, 분해침출 및 분리정제과정에서 우라늄/토륨과 같은 방사성 물질들이 용출된다. 토륨은 우라늄의 핵분열 과정에서 생성되는 방사성 핵종이며 다른 악타늄족 핵종들의 유사체(Analogue)로 사용되는 원소이다. 1톤의 희토류 분해침출과정에서는 황산이 포함된 6.3만 m³의 독성가스와 20만 리터의 산성폐수 및 금속분류작업에서 1.4톤의 방사성물질 함유폐수가 발생된다고 보고되었다(National assembly research service, 2010.10.13). 또한 희토류 분해침출과정에서 암모늄이온(NH₄⁺), 황산염이온(SO₄²⁻), 인산염이온(PO₄³⁻), 불소이온(F⁻), 중금속(Zn, Cd, Pb, Cd 등), 방사성(Th 농도 4.7-7.3 mg/L), 그리고 분리과정에서 사용된 유기용매(P507과 옥살산)에 의한 유기물 함유폐수가 다량 발생하여 토양, 하천 및 지하수를 오염시킨다고 보고되었다(Xu, 1995).

따라서 본 연구에서는 희토류광상의 특성, 선광/정제 공정에서 발생된 오염원의 특성 및 처리기술 동향에 대하여 제시하여 관련분야에 대한 이해를 제고함과 함께 경제적인 폐수 처리기술을 제안하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 대상시료

희토류광상 중 이온흡착광상을 이용한 분해침출/분리정제과

정에서 발생된 폐수특성은 문헌을 이용하였고, 바스트네사이트 광상은 중국 사천성 예닝 지방의 희토류를 수집하여 원광, 선광과정 중 발생된 광물찌꺼기 및 분해침출/분리정제과정 중 발생된 폐수의 특성을 분석하였다. 모나자이트광상은 베트남 Lai Chao 지방과 한국충청 일대의 희토류 분해침출/분리정제과정 중 발생된 폐수를 수집하여 특성을 분석하였다.

2.2 희토류 선광공정 및 분해침출/분리정제공정

이온흡착광상, 바스트네사이트 및 모나자이트광상의 선광 및 분해침출/분리정제공정은 각각 중국 CRE, 중국 사천성 비천희토류회사 및 한국광물자원공사/한국지질자원연구원의 방법을 참조하였다.

2.3 희토류광산폐수 처리 기술

이온흡착광상, 바스트네사이트 및 모나자이트광상의 폐수처리공정과 처리기술은 중국 CRE, 중국 사천성 비천희토류회사의 처리기술을 참조하였다.

2.4 분석방법

2.4.1 중금속 및 기타 물질 추출방법 및 분석방법

희토류의 원광석과 선광과정 중 비중/자력선별과정 중 발생된 광미 중 중금속 및 기타 물질은 왕수추출법을 사용하였다. 즉 시료 0.25 g을 취하여 HNO₃ 1 mL와 HCl 3 mL를 가한 다음 70°C에서 1시간 가열 후 추출하여 여과지로 여과 후 유도결합플라즈마 ICP-OES(Optima 5300 DV, Perkin Elmer Inc.)를 이용하여 분석하였다.

2.4.2 희토류의 화학적 분석

희토류원광석 및 발생된 광미의 화학적 특성 분석은 XRD(X-ray diffraction)분석은 PANALYTICAL X'Pert를 이용하여 2.50/분의 검사 속도로 분산 시킨 다음 CuKα 방사선샘을 가진 미터로 시생되었으며, XRF분석은 X-ray fluorescence spectrometer(XRF-1700, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. 음이온은 Ion chromatography(ICS 1100, DIONEX)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 희토류광상의 특성

3.1.1 이온흡착광

이온흡착형 광상은 할로이사이트(Halloysite) 및 카올리나이트(Kaolinite)와 같은 고령토군 점토광물에 희토류가 흡착된 광상으로서 풍화작용에 의해서 형성된다(Korea resources corporation, 2011). 이온흡착형 광상은 주로 중국남부지역 강서성, 광둥성, 복건성, 허난성, 광시성, 운남성, 절강성 등 7개 지역에 분포되어 있으며, 희토류 추출이 매우 쉬워 희토류 함량이 0.05-0.2%의 품위를 보이더라도 경제적으로 추출 가능한 장점이 있다. 또한 우라늄과 토륨의 함량 범위는 수십 ppm 이하이다.

3.1.2 바스트네사이트(Ce, La, Y)CO₃F)

바스트네사이트는 플루오르화탄산염광물로 담황색 내지 갈색의 색깔을 띠고 있으며 세립과 램타립 및 미량의 이트륨을 함유하고, 세계 주요 희토류 광산인 중국의 바이윈어보(Bayan Obo), 미국의 마운틴패스(Mountain Pass)의 산출광물로서 화성기원 또는 열수기원 광상에서 고품위로 산출되고 있는 가장 중요한 희토류 광물이다(Sichuan rare earth report, 2013). 희토류 함량은 3-5%에 달하고, 불소함량은 7-11%이다(중국 산둥성 8-10%, 바이윈어보 9-13%). 방사성물질 함량이 적으며(보통 0-0.7%의 ThO₂ 함유), La, Ce, Pr, Nd 비율이 95%이상이고, Sm, Eu, Ga은 약 1-2%를 차지한다(Xu, 1995).

Table 1에서 중국사천성 **먼닝** 희토류 원광석을 XRD 분석한 결과 주요 희토류 광물은 바스트네사이트[(Ce, La, Y)CO₃F]이고, 기타 Barite 33.44%, Quartz 10.32%, Feldspar 10% 및 Fluorite 10.01%를 포함하여 Calcite, Hematite, Biotite 및 Apatite 등의 광물로 구성되어 있다. 이는 Yao 등(2000)의 연구결과와 일치하였다.

3.1.3 모나자이트[(Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO₄]

모나자이트[(Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO₄]는 단사정계 인산염광물로서 황색 또는 적갈색을 띠며, 가늘고 긴 모양으로 유리광택을 지낸다. 일반적으로 티탄철석, 금홍석, 주석석, 지르콘 등을 회수하기 위한 사광처리공정에서 부산물로 회수된다. 모나자이트는 호주를 비롯해 브라질, 인도, 중국, 남아공, 베트남 등에 분포하며 국내에서도 북한지역 및 한국의 강원도 홍천과 서해안 일대에서 산출이 확인되고 있다. 전형적인 희토류 추출공정은 현재 말레이시아 동부 파항주 쿤탄(Kuantan)에 위치한 호주 Lynas사의 공정이다(Lynas Corporation, 2013). 모나자이트광상은 바스트네사이트광상 특성과 유사하나 방사성물질 함량이 높게(ThO₂ 약 0-20%, UO₂ 0-16%) 함유되어 있는 것이 특징이다(Long *et al.*, 2012).

3.2 희토류원광석의 선광/정제과정

희토류 개발과정은 Fig. 1에서 크게 선광공정과 정제과정(분해침출/분리정제)으로 나누며, 이 과정을 통하여 희토류산화물을 얻게 된다. 선광공정에서 희토류 원광석의 채굴 →

Table 1. Characteristic of Rare Earth at Shichuan in China

Item	RECO ₃ F	Barite	Quartz	Feldspar	Fluorite	Aegirine augite	Calcite	Hematite	Biotite	Apatite	Galena	Other
%	4.57	33.44	10.32	10.00	10.01	7.57	4.39	3.45	3.07	1.15	0.89	0.89

Fig. 1. Development of Rare Earth Diagram

파쇄 → 분쇄 → 비중선별 → 자력선별 → 정전기선별 → 부유선별과정을 통하여 희토류 정광을 얻게 된다. 정제공정에서는 산 분해침출 → 여과 → 침전 → 알칼리 분해침출 → 분리 → 탄산화과정을 통하여 희토류 산화물을 얻게 된다. 선광공정에서 비산먼지, 방사성함유물질, 중금속 등 함유 폐석과 광미가 발생하게 되고, 정제공정에서는 유해가스, 중금속, 방사성함유물질, 유기물함유 폐수 및 광물찌꺼기가 발생하게 된다.

3.3 희토류광상의 선광공정 및 오염원 특성

3.3.1 이온흡착광상

이온흡착광상의 선광공정은 대부분 원위치 추출법을 사용하므로 추출메커니즘은 식 (1), (2)와 같다 일반적인 희토류 원광석의 선광공정과 큰 차이가 있다. 즉 Fig. 2에서 중국 남방에 위치한 이온흡착광상은 황산암모늄 추출액을 광상에 직접 주입하여 용액을 얻게 되고 이용액을 1,000°C에서 하소하여 정광을 얻게 된다. 선광공정에서 황산암모늄 추출액을 사용하기 때문에 이온흡착광상에 포함된 중금속, 방사성 물질 및 기타 오염물질이 용출되어 광산지역의 지하수 및 토양을 오염할 뿐만 아니라 또한 유해가스가 발생하여 대기를 오염시킬 수 있다.

3.3.2 바스트네사이트광상

바스트네사이트광상의 선광공정은 Fig. 2에서 채굴 → 파쇄 → 분쇄 → 비중선별 → 건조 → 자력선별 → 정전기선별 → 부유선별 과정을 통하여 희토류 정광을 얻게 된다.

선광공정 중 오염원은 파쇄과정 중 발생된 폐석과 선별과정 중 발생된 광물찌꺼기(광미)이다. Table 2에 중국사천성 **면닝** 희토류의 비중선별과정 중 발생 광물찌꺼기의 특성을 나타내었다. 발생된 광물찌꺼기를 본 연구에서 왕수추출법으로 추출하여 분석한 결과, 중금속, Zn, Pb, Mn, 및 As 농도는 각각 429.04, 945.92, 185.33 및 1.33 mg/kg로 높게 나타났고, 철과 칼슘의 농도도 각각 68,190과 46,918 mg/kg로 높게 나타났다. 방사성물질 Th와 U농도가 각각 8.42와 7.56 mg/kg로 이었다. 때문에 광물찌꺼기를 노천에 처리하지 않고 방치하게 되면 유해물질이 용출되어 지표수 및 지하수를 오염될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 광물찌꺼기 중 희토류 성분 중 Ce, Nd, Y 및 La 농도가 각각 26.6, 8.4, 3.29 및 19.1 g/kg높게 나타나 회수할 필요가 있을 것으로 판단된다.

또한 Table 3은 비중선별 후 자력선별과정 중 발생된 광물찌꺼기의 특성을 나타냈다. 발생된 광물찌꺼기를 왕수추출법으로 추출하여 분석한 결과, 중금속 Zn, Pb, Mn, As 농도는 각각 46.61, 30.43, 1,480 및 1.33 mg/kg로 비중선별과정 중 발생된 광물찌꺼기 중 농도보다 낮게 나타났다. 또한 철과 칼슘의 농도는 각각 4,096과 86,931 mg/kg로 철의 경우는 낮게 나타났으나 칼슘의 경우 농도가 높게 나타났다. 방사성 물질 Th와 U의 농도는 각각 17.92와 8.62 mg/kg로 높게 나타났다. 때문에 비중선별과정과 자력선별과정 중 발생된 광물찌꺼기는 처리해야할 것으로 판단된다. 또한 광물찌꺼기 중 희토류 원소 Ce, Nd, Y 및 La 농도가 각각 94.8, 28.6, 5 및 75 g/kg로 높게 나타나 비중선별과정에서 발생된 광물찌꺼기 중 희토류 농도보다 높게 나타났다. 이는 자력선별과정을 거치면서 기타 원소가 선별되어 나가 상대적으로 농축되었기 때문으로 판단된다. 때문에 회수할 필요가 있을 것으로 판단된다.

이온흡착광상 선광공정			바스트네사이트/모나자이트광상 선광공정

(NH ₄) ₂ SO ₄ 이용한 용출	1,000°C 하소		비중선별	자력선별	부유선별

Fig. 2. Beneficiation Process of Rare Earth Deposits

Table 2. Characteristic of Tailing Occurred in Gravity Concentration-Shichun in China

Item	Th	U	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Ni	Mn	Cr	Fe	Ca	Mg	Si	Na	Al
mg/kg	8.42	7.56	9.55	429.04	945.92	2.36	1.33	2.08	185.33	0.33	68,190	46,918	204	5,845	395	707
REE	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Y	Sc	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Eu
g/kg	26.6	2.52	8.40	1.10	19.10	3.29	0.33	1.13	0.33	0.45	0.33	0.18	0.33	0.33	0.33	0.41

Table 3. Characteristic of Tailing Occurred in Magnetic Separation-Shichuan in China

Item	Th	U	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Ni	Mn	Cr	Fe	Ca	Mg	Si	Na	Al
mg/kg	17.92	8.62	1.22	46.61	30.43	0.33	1.33	0.56	1,480	0.45	4,096	86,931	1,476	4,805	451	1,252
REE	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Y	Sc	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Eu
g/kg	94.8	8.72	28.6	3.78	75	5.0	0.33	3.89	0.34	1.42	0.33	0.53	0.33	0.33	0.33	1.11

3.3.3 모나자이트광상

모나자이트광상의 선광과정 또한 바스트네사이트와 마찬가지로 채굴 → 파쇄 → 분쇄 → 비중선별 → 건조 → 자력선별 → 정전선별 → 부유선별 → 과정을 통하여 희토류 정광을 얻게 된다(Fig. 2). 선광과정 중 오염원은 파쇄과정 중 발생한 폐석과 선별과정 중 발생한 광물찌꺼기(광미)이다. Table 4에 베트남 북부 Lai Chao 지방의 희토류 선광과정 중 자력선별과정에서 발생한 광물찌꺼기의 특성을 나타내었다. 발생한 광물찌꺼기를 본 연구에서 왕수추출법으로 추출하여 분석한 결과, 중금속, Zn, Pb, Mn, Cu, Cd 및 As 농도는 각각 0.002, 0.39, 0.28, 0.03, 0.003 및 0.02 g/kg로 높게 나타났고, 철과 칼슘의 농도도 각각 3,286과 69 g/kg로 높게 나타났다. 방사성물질 Th와 U농도가 각각 0.003과 6.57 g/kg로 우라늄 농도가 높게 나타나 모나자이트광물의 특성을 나타내었다. 때문에 광물찌꺼기를 노천에 처리하지 않고 방치하게 되면 유해물질이 용출되어 지표수 및 지하수를 오염시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 광물찌꺼기 중 REE(Rare earth)성분 중 Ce, Nd, Y 및 La 농도가 각각 8.91, 2.5, 0.1 및 5.1 g/kg으로 높게 나타나 회수할 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.4 희토류광상의 분해침출/분리정제공정 및 오염원 특성

3.4.1 이온흡착광상

이온흡착광상의 분해침출/분리정제공정은 염산 분해침출 및 유기용매 분리정제 공정을 사용한다. 주 공정을 Fig. 2에 표시하였다[China Rare Earth (CRE)]. CRE회사의 희토류 설계 생산규모는 5,000 톤/년, 폐수 발생량은 350,000 톤/년으로 1톤 희토류 생산과정 중 약 70 톤의 폐수가 발생한다. 희토류 분해침출 및 분리정제공정에서 각각 총 폐수발생량(Q)의 1/3Q와 2/3Q의 폐수가 발생하게 된다.

희토류 분해침출/분리정제공정 중 발생한 폐수의 특성을 Table 5에 정리하였다. 희토류광물의 분해침출과정 중 발생한 폐수의 특성은 고농도 염산(35.5%)을 사용하여 희토류정광을 분해침출 하였기에 폐수 중 중금속, 방사성물질 토륨 및 우라늄 이 함유하며, 이중 Pb 및 Zn의 농도가 각각 19.21 및 26.78 mg/L로 높게 나타났다. 분해침출 후 유기용매 P507($C_{16}H_{35}O_3P$ -P507)과 옥살산(Oxalic acid- $H_2C_2O_4$)을 이용하여 희토류원소별 분리하였기에 유기물 (CODcr 또는 TOC)농도가 각각 200 및 127 mg/L로 높게 나타났으며, 또한 분리된 희토류를 중탄산암모늄(NH_4HCO_3)을 이용하여 탄산화 하였기에 암모늄이온 농도가 39,278 mg/L로 높게 나타

Table 4. Characteristic of Tailing Occurred in Magnetic Separation-Lai Chau in Vietnam

Item	Th	U	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Ni	Mn	Cr	Fe	Ca	Mg	Si	Na	Al
g/kg	0.003	6.57	0.03	0.002	0.39	0.003	0.02	0.002	0.28	0.01	3,286	69	0.18	3,869	0.08	0.15
REE	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Y	Sc	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Eu
g/kg	8.91	0.82	2.5	0.28	5.1	0.1	0.77	0.06	0.02	0.08	0.006	0.022	0.0008	0.005	0.0006	0.062

Table 5. Characteristic of Wastewater Occurred from Process of Decomposition and Leaching/Separation and Purification in Ionic Adsorption (Huang *et al*, 2009)

Parameters	Saponification		Washing water		Separation		Total (mg/L)	Maximum discharge standards
	1	2	1	2	1	2		
Vol. (m ³ /d)	226	80.5	82.5	112.7	71	236	808.7	808.7
pH	0.48	6.34	6.48	6.67	0.17	1.46	-	6-9
CODcr	287	-	1032	-	258	-	200	90
TOC	176	10.7	602.4	0.87	165.3	3.7	127	20
NH ₄ ⁺ -N	39,278	10,229	2424	967	30	0.9	12,380	10
F ⁻	0.14	0.68	-	-	0.05	-	0.11	10
Ca ²⁺	165	1.95	-	-	-	-	-	-
Mg ²⁺	8	3.04	-	-	-	-	-	-
Total Fe	10.7	16.94	-	-	-	-	4.68	-
Total Cu	3.69	2.74	5.19	0.38	26.45	0.75	4.43	0.5
Total Zn	16.55	55.94	24.39	1.44	152.1	1.87	26.78	2.0
Total Cd	0.19	0.06	0.15	-	-	-	0.07	0.1
Total Ni	2.12	2.07	3.73	0.22	18.44	0.35	2.93	1.0
Total Pb	67.82	0.13	1.21	0.04	1.31	-	19.21	1.0
Total Mn	23.91	0.54	2.34	0.61	4.19	0.05	7.4	2.0
Total Cr	1.64	2.05	-	0.16	16.74	0.21	2.22	1.5
Total As	0.15	-	0.08	-	-	-	0.05	0.5
Total Hg	0.03	0.01	-	-	-	-	0.01	0.05

났다(Huang *et al.*, 2009). 그러나 현재 중국정부의 환경규제 강화와 암모늄이온 처리문제의 어려움 때문에 중탄산암모늄(NH₄HCO₃) 대체 물질로 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 사용하였기에 폐수의 특성은 중금속, 방사성물질 및 유기물 CODcr와 TOC이고, 암모늄이온은 문제가 되지 않는다.

3.4.2 바스트네사이트

분해침출공정은 희토류정광으로 부터 원소별 희토류 성분을 분리하기 위해 용액상태로 변화하는 공정이다. 분리침출 메커니즘은 식 (3)-(6)와 같다. 즉

염산분해침출공법:

Fig. 3은 전형적인 바스트네사이트 정광의 염산 및 황산 분해침출공법이다. 미국 폴리코프사의 Kruesi와 Duker는 바스트네사이트 정광의 희토류를 염산 분해침출 공법을 개발하여 현재 사용 중이고, 황산 분해침출공법은 중국 바오토우에서 주로 사용하고 있다. 현재 중국 쓰촨성 희토류정광의 분해침출은 주로 염산과 황산 분해침출 공법을 사용하고 있다.

염산분해침출공정은 염산과 정광의 비율을 2.5 kg HCl/kg RE₂O₃로 하여 4시간 분해 후, Decantation, 정제, 여과 및 농축과정을 거쳐 염화희토류(RECl₃)결정을 얻는다. 또한 염산

분해과정 중 발생하는 불화희토류(REF₃)고체는 0.5 kg NaOH (20%)/kg REF₃비율로 분해, Decantation, 여과 과정을 거쳐, 수산화물 케이크는 다시 정제과정으로 보내지고 여과액은 처리장으로 방류된다. 이 과정에서 유해가스, 불소, 방사성, 중금속 및 유기물 함유 폐수가 발생하게 된다.

황산분해침출공정은 황산과 정광을 일정비율로 500°C에서 2시간 분해 후 수침출, 여과, 탄산화, 여과 후 탄화희토류 고체를 염산으로 용해, 여과 및 농축과정을 거쳐 염화희토류(RECl₃)결정을 만들게 된다. 이 과정에서 유해가스, 중금속, 방사성, 유기물, 및 불소 함유 폐수가 발생하게 된다.

Table 6은 중국사천 만개봉희토신농원과기 유한공사-비천희토류제련공장(四川万凯丰稀土新能源科技有限公司-飞天稀土冶炼公司)에서 희토류 염산 분해침출/분리정제공정에서 발생된 폐수의 특성을 나타내었다. 발생된 폐수를 수집하여 분석한 결과 방사성 물질 Th와 U 농도는 각각 0.41과 0.16 mg/L이고, 중금속 Zn, Mn의 농도는 각각 35.7과 17.6 mg/L로 높게 나타났으며, 기타 중금속으로 Pb, Cd, Cu 및 Ni 농도는 낮게 나타났다. 불소 농도는 65 mg/L로 높게 나타나 바스트네사이트의 특성을 나타냈다. 탄산화과정 중 Na₂CO₃을 사용하였기에 Na⁺와 CO₃²⁻의 농도가 높게 나타났다. 유기물 CODcr과 TOC 농도는 분리정제과정 중 P507 유기용매와 옥살산을 사용하였기에 각각 205와 120 mg/L로 높게 나타났다. 분리정제과정에서 유실된 희토류 원소가 폐수에서도 검출되었다. 이중 Ce, Pr, Nd, Sm 및 Gd의 농도는 각각 50.6, 23, 60.5, 1.56 및 4.15 µg/L로 기타 희토류원소 농도보다 높게 나타났다. 이는 바스트네사이트 희토류광석의 특성 때문으로 판단된다.

Fig. 3. Decomposition/Purification Process of Rare Earth from Bastnasite Concentrates

Table 6. Characteristic of Wastewater Occurred from Hydrochloric Acid Dicomposition/Separation Process of Bastnasite Concentrate-Shichuan in China

Cation	Th	U	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Ni	Mn	Na	Ca	Mg	CODcr	TOC	
mg/L	0.41	0.16	1.2	35.7	0.86	0.1	0.62	1.61	17.6	847	43.1	4.57	205	120	
Anion	F ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻										
mg/L	65	ND	1.28	1,100	85										
REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
μg/L	50.6	23.0	60.5	1.86	0.32	4.15	0.18	0.10	0.10	0.25	0.10	0.10	0.10	1.32	0.31

3.4.3 모나자이트

희토류 분해침출/분리정제공정에서 발생하는 폐수의 특성은 현재까지 발표 된 것은 없다. 모나자이트 정광의 분해침출의 전형적인 공법은 황산(H₂SO₄) 분해 침출공정으로 많이 이용되었으나 황산의 분해공정에서 발생하는 아황산가스에 의한 환경문제 및 P₂O₅ 함유 농축물 회수가 어렵다는 문제 때문에 현재는 1952 인도 Rare earth Ltd가 개발한 알칼리 분해 및 침출 공법을 브라질, 프랑스, 미국 등에서 사용되고 있다(침단사업의 비타민 희토류 2011). 희토류 분해 및 침출 매커니즘은 식 (5)-(7)에 표시하였다.

황산분해침출공법:

알칼리분해침출공법:

또한 알칼리분해침출공정은 입자 표면에 수산화물이 형성되어 수산화나트륨과 광물의 반응을 방해하기 때문에 정광은 분해 전 300 mesh로 분쇄과정을 거쳐야 하고 수산화나트륨 용액의 농도는 50%, 모나자이트의 완전한 분해를 위하여 수산화나트륨/모나자이트정광의 무게비율로 1.3: 1(이론 무게비율=0.5:1), 140°C에서 5시간 반응을 진행해야 한다. 침전물로부터 수산화물 케이크를 얻기 위하여 침전물을 세척하고 여과한다. 이후 염산을 가하여 pH를 조절하여 케이크에서 선택적으로 희토류를 용해시키고, 토륨, 우라늄 및 철 성분을 침전 제거시킨다. 이러한 과정 중 폐수, 잔사(폐기물) 및 유해가스가 발생하게 된다.

한국지질자원연구원은 알칼리분해침출공법을 이용하여 홍천 일대 철광석 중 희토류정광을 분해침출 하였다. Fig. 4(B)와 Table 7은 희토류정광의 알칼리 분해침출/분리정제공정과 발생된 폐수의 특성을 나타내었다. 즉 희토류정광의 분해침출은 NaOH(50%), 150°C에서 분해침출 되었고, HCl을 이용하여 희토류를 분리하였다.

본 연구에서는 베트남 북부(Lai Chau)지역 모나자이트/바스 트네사이트 혼합광물을 황산 분해침출/분리정제공정에서 발생된 폐수를 수집하여 분석한 결과를 Table 7에 나타내었다. 방사성 토륨과 우라늄농도는 각각 1.64 및 329 μg/L이었고, 중금속 Mn²⁺ 농도는 18.27 mg/L로 높게 나타났다. 또한 F⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻ 농도는 각각 29, 11,560 및 29,220 mg/L로 높게 나타났다. 이는 모나자이트 광상 중 함유된 불소와 분해 침출과정 중 사용된 황산 및 중탄산암모늄 NH₄HCO₃ 때문

(A)

(B)

Fig. 4. Acid(A) and Alkali(B) Decomposition/Separation Process of Monazite Deposit

으로 판단된다.

또한 본 연구에서는 한국지질자원연구원에서 한국홍천일 때 모나자이트 광상을 알칼리분해침출공법을 이용하여 분해침출/분리정제과정 중 발생된 폐수를 수집하여 분석한 결과 Table 8에 특성을 나타내었다. 방사성물질 토륨과 우라늄이 검출되었고 농도는 각각 2.59와 6.71 μg/L로 낮게 나타났고, 중금속 Zn, Pb, Mn 이온은 각각 5.834, 1.11 및 2.88 mg/L로 방류수 기준(중국방류수 기준) 농도보다 높게 나타났다. 음이온은 PO₄³⁻ 및 SO₄²⁻ 농도가 각각 260 및 125 mg/L로 방류수 기준 농도보다 높게 나타났다. 이는 모나자이트 광물중 인산염이 함유되었고, 또한 철광석 중 FeS₂가 강알칼리성과

Table 7. Characteristic of Wastewater Occurred Sulfuric Acid Decomposition/Separation Process in Monazite Deposit- Lai Chau in Vietnam

Cation	Th	U	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Cr	Ni	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
μg/L	1.64	329	96.7	802	0.16	0.80	3.56	110	458	18.27	0.36	228.7	551.5
Anion	F ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻								
mg/L	29	11,560	29,220	8,920	188								
Organic	CODcr	TOC											
mg/L	105	1.12											

Table 8. Characteristic of Wastewater Occurred Alkali Decomposition/Separation Process of Monazite Concentrates- Hongchen in Korea

Cation	Th (μg/L)	U (μg/L)	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Ni	Mn	Hg	Fe	Ca	Mg
mg/L	2.59	6.71	0.198	5.834	1.110	0.019	0.012	ND	2.88	0.01	12.08	158	12.55
Anion	CN ⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻							
mg/L	0.01	0.8	260	18	125	1.12							

강산성 조건에서 산화되어 황산염 이온으로 용출되었기 때문으로 판단된다.

또한 전형적인 모나자이트 회토류 광산개발은 호주-말레이시아(Lynas) 회사이다. Lynas 회토류 생산규모는 22,000 톤/년이다. 발생된 오염원은 유해가스(NO_x, SO_x, CO, HF), 광물찌꺼기 및 폐수이다. 분해침출과정 중 발생된 광물찌꺼기발생량은 32,000 톤/년으로, 광물찌꺼기 중 방사성 물질 Th, U 농도가 각각 1,700 mg/L와 30 mg/L로, 방사능 지표는 3.5 Bq/g과 8 Bq/g로 높게 나타나고 있다(Lynas Corporation, 2013).

3.5 회토류개발과정 중 발생된 오염원처리 기술

이온흡착광상, 바스트네사이트광상 및 모나자이트광상을 불문하고 선광과정 중 발생된 광미의 경우 매립지 설계기준에 준하여 관리하고, 분해침출/분리정제과정 중 발생된 유해가스

는 분해침출과정 중 사용된 산 혹은 알칼리 성분에 따라 산/알칼리 흡수탑을 이용하여 처리한다. 또한 분해침출/분리정제과정 중 발생된 폐수의 경우 중금속, 불소, 방사성물질은 화학약품을 이용한 침전처리, 유기물의 경우 오존산화처리를 한다. 암모늄이온의 경우 고농도 암모늄이온은 Evaporation/Stripping처리, 낮은 농도의 암모늄이온은 Breakpoint chlorination[$1.5\text{NaOCl} + \text{NH}_4^+ = 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{NaCl} + 1.5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$] 또는 Struvite [MgNH_4PO_4] 침전방법을 이용하여 처리하였다(Huang *et al.*, 2009). 그러나 현재 회토류 개발과정 중 사용된 NH_4HCO_3 대체 물질로 Na_2CO_3 을 사용하였기에 암모늄이온 처리문제가 발생되지 않는다.

Fig. 5는 중국 회토류 주식회사(CRE)의 이온흡착광상 회토류 분해침출/분리정제과정 중 발생된 폐수 처리공정을 나타내었다. 폐수처리공정은 회토류 분해침출과정에서 발생된 폐수는 950 m³/일로, 중금속 1차 침전 → Oil 분리 → 2차 침

Fig. 5. Concentrates and Decomposition Process and Wastewater Treatment of Ionic Adsorption Deposit

< 사천 회토류 폐수처리공법 및 시설 >

Fig. 6. Process and Facility of Wastewater Treatment Occurred from Docpcomposition/Purification of Bastnastie Concentrates

전처리 후, 회토류 분리정제 및 탄산화공정에서 발생된 폐수와 합친 후 중화처리 → 고액분리 → 유기물 오존산화 → 모레여과 → 응집침전 후 방류한다.

Fig. 6은 중국 사천성 멘닝 지방 비천회토류 주식회사의 바스트네사이트 회토류 분해침출/분리정제과정 중 발생된 폐수 처리공정을 나타내었다. 발생된 폐수는 ①염산습식분해침출과정 중 발생된 불소함유 회토류(REF_3)를 NaOH (20%)를 이용하여 분해 시 발생된 폐수, ②침전 폐수, ③추출폐수로 구분된다. 폐수 발생량은 설계규모 2,200 m³/일 (회토류 생산량 8,000 톤/년)로, 1톤 회토류 정제과정 중 약 100 m³ 폐수가 발생하고, 1톤 폐수처리 시 0.5 kg의 방사성 광물찌꺼기가 발생하게 되며, 또한 중화슬러지도 발생하고 있다. 방사성 광물찌꺼기는 방사성폐기물 폐기처분규정에 따라 건조 후 보관하고, 중화슬러지는 매립 처분한다. 또한 발생된 유해가스 염산가스, 일산화탄소 등은 산 흡수탑/알칼리 흡수탑[$\phi 1,800 \times 8,300 \text{ mm}$]을 통하여 처리 한다.

폐수처리공정은 ①염산분해침출과정 중 발생된 폐수는 응집침전→중화→산화반응→침전 후 저류조로, ②Decantation 과정 중 침전폐수는 저류조로, 추출과정 중 발생된 폐수는 고액분리→Oil 분리→침전과정을 거친 후 저류조로 보내게 된다. 저류조[용량: 600 m³]로 유입된 폐수는 여과조[$\phi 1,000 \times H4,000 \text{ mm}$]를 거친 후 오존산화[오존발생량: 2,000 g/h, 오

존반응조: $\phi 2,000 \times H 8,300 \text{ mm}$]과정 및 화학약품을 통한 인산염처리 후 방류한다.

또한 모나자이트광상 개발과정 중 발생된 오염원의 처리기술은 현재까지 알려진바 없다. 그러나 모나자이트와 바스트네사이트 광상은 유사함으로 처리기술도 유사할 것으로 판단된다.

3.6 새로운 처리기술

위의 연구결과를 종합해보면 회토류 분해침출/분리정제과정 중 발생된 폐수의 성상은 중금속뿐만 아니라 방사성물질 및 유기물이 함유된 복합적인 폐수의 특성을 나타내고 있다. Table 9에서 중금속의 경우 pH 조절만으로도 K_{sp} 가 낮은 침전물로 처리가 가능하다는 것을 알 수 있다. 때문에 화학약품을 사용하지 않고 대체물질로 알칼리성분을 가진 물질을 사용하면 중금속 처리는 쉽게 해결할 수 있다. 즉 중금속 제거를 위하여 폐굴껍질을 950°C에서 소성한 후 air stone에 주입하여 알칼리재료로 사용된다. 소성된 폐굴껍질의 주성분은 CaO (97%)이다(Cui et al., 2013). CaO 는 물과 반응하여 알칼리도를 증가하여 pH를 증가 시켜 수중의 OH^- 와 중금속 이온이 반응하여 침전제거할 수 있다. 또한 방사성물질 토륨과 우라늄의 경우 높은 pH 조건에서 탄산염과 혼합할 경우 Fig. 7(A)에서 토륨의 pH에 따른 존재형태에서 알 수 있듯이 pH 4 이상에서 탄산염이 존재할 경우 $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ 또

Table 9. Solubility Product Constants near 25

Heavy metal	Reaction	Ksp (25°C)	Ref
Pb(II)	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_2$	1.2×10^{-15}	http://bilbo.chm.uri.edu/CHM112/tables/KspTable.htm
Cd(II)	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2$	2.5×10^{-14}	
Cu(II)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$	2.2×10^{-20}	
Zn(II)	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$	1.2×10^{-17}	
Mn(II)	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$	2×10^{-13}	
Ni(II)	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2$	2.8×10^{-16}	
Cr(III)	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3$	6.3×10^{-31}	
Th(IV)	$\text{Th}^{4+} + 4\text{OH}^- = \text{Th}(\text{OH})_4$	$10^{-47.8}$	Neck <i>et al.</i> (2002)

(A)

(B)

Fig. 7. pH according to the Fraction of Thorium(A) and Uranium(B)

Fig. 8. The Proposed New Processing Technology

는 $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ 의 음이온상태로 존재하기 때문에 침전방법으로 처리하기에 어려움이 있다. 또한 Fig. 7(B)우라늄의 경우 탄산염과 공존 시 pH 6 이하일 때 UO_2^{2+} , UO_2OH^+ 및 UO_2CO_3 형태의 양이온으로 존재하다가 pH 6 이상에서는 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 및 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 음이온 형태로 존재하기에 화학적 침전방법으로 처리하기가 어렵다. 때문에 본 연구에서는 석탄광산배수슬러지 처리과정 중 발생된 슬러지를 그래뉴화 하여 흡착제로 사용할 것을 권장한다. Cui *et al.* (2013) 연구에 의하면 석탄광산배수슬러지의 주성

분은 Geotite- FeOOH (70%)와 Calcite- CaCO_3 (30%), pHzpc (pH zero point charge)는 5.5로 방사성 물질 토류과 우라늄을 흡착제에 효율적일 것으로 판단된다. 희토류분리정제공정 중 발생된 유기물의 경우 현장사용에 용이한 오존산화방법으로 처리하는 것이 효율적일 것으로 판단되어 본 연구에서는 Fig. 8에 희토류 분해침출/분리정제공정 중 발생된 폐수 처리를 위한 새로운 처리방법을 제시하였다. 즉 pH 조절로 중금속처리→흡착제를 이용한 방사성물질처리→오존산화공정을 이용한 유기물처리 공정이다.

희토류 추출과정에서 발생하는 폐수는 광상별로 다소 차이가 있으나, 일반적으로 고농도의 산, 염기, 암모늄, 불소, 방사성, 유기물, 그리고 중금속을 포함한다. 따라서 폐수의 적절한 처리는 상기 오염물질을 종합적으로 처리할 수 있는 공정이 필요하여 다수의 일반적인 수처리 단위공정으로 구성된다. 그러나 이와 같은 처리공정은 에너지 및 약품 소모량이 비교적 많으며 공정이 복잡하다는 단점이 있다. 따라서 불소, 중금속 등의 화학처리를 위해서 입상 알칼리공급매질을 활용한 자연정화식 공정을 제안한다. 또한 방사성 물질은 화학처리법으로 미량 농도의 저감에 한계가 있는 것으로 알려져 있어, 낮은 pH에서 효율적으로 흡착이 가능한 입상 광산배수 슬러지 흡착공정을 제안한다.

아울러 선광 및 제련과정에서 발생하는 광물찌꺼기는 방사성을 함유하는 사례가 많아 적절한 처리가 필요하므로, 향후 단순차폐공법 외에 무해화 및 희토류 제추출 기술개발이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 한국광해관리공단의 “광해방지기술개발” 사업 중 “오염수질개선 분야”의 지원을 받아 수행되었기에 이에 감사드립니다.

- Cui, M.C., Jang, M., Cannon, F., Na, S.M., Park, J.K., and Khim, J.H. (2013) Removal of dissolved Zn(II) using caolmine drainage sludge: Implications for acidic wastewater treatment., *J. Enviro. Manage*, 116, pp. 107-112.
- Cui, M.C., Jang, M., Na, S.M., Lee, S.B., and Khim, J.H. (2013). Catalytic assistance of ultrasound for manganese removal by waste oyster shells., *J. Enviro. Manage*, 115, pp. 1-6.
- Huang, H.M., Xiao, X.M., and Yan, B. (2009) Complex treatment of the ammonium nitrogen wastewater from rare-earth separation plant., *Desalination and Water Treatment*, 8, pp. 109-117.
- Korea resources corporation (2011) Vitamin advanced rare earth projects.
- Lynas Corporation (2013) Rare earths – we touch them everyday.
- Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K., and Cordier, D. (2012) The principal rare earth elements deposits of the united states: Asummary of domestic deposits and a globbal perspective., *Springer Science+Business Media B.V. Outside the USA*, 131-155.
- National assembly research service (2010) Issues and issues 130, (2010,10,13), Registration number issued: 31-9735030-000630-14
- Sichuan Rare Earth Report (2013) <http://www.188fu.com/news/show.php?itemid=40619>.
- Xu, Kuang Xian (1995) China rare earth metallurgical industry publishing.
- <http://www.amazon.cn/%E7%A8%80%E5%9C%9F/dp/B0011ABH50>
- Yao, Y.D., Li, Y., Tu, W.Z., and Zhang Z.Y. (2000) Rare earth carbonate production mix sichuan myenning new. method, *Mineral Comprehensive Utilization*, Vol. 6, No. 6, pp. 16-21.

© Received July 31, 2013

© Revised August 2, 2013

© Accepted September 4, 2013