



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월17일
 (11) 등록번호 10-1420117
 (24) 등록일자 2014년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 3/10 (2006.01) *C22B 59/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0011081
 (22) 출원일자 2014년01월29일
 심사청구일자 2014년01월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009249674 A*
 KR1020050008061 A*
 KR101036407 B1
 KR1020080057670 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
박진태
 대전 유성구 송강로42번길 61, 511동 1501호 (송강동, 청솔아파트)
남철우
 대전광역시 서구 둔산북로 215(둔산동, 가람아파트) 1동 802호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 **염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법**

(57) 요약

본 발명은 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 망간단괴를 염산 용액과 혼합한 후 교반하고 가열하여 상기 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시키는 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

박경호

대전 서구 청사로 282, 8동 1508호 (둔산동, 수정
타운)

김현호

대전 서구 도산로370번길 55, 102동 801호 (용문동, 서우아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GFB2001003

부처명 국토해양부

연구사업명 국토해양기술연구개발사업

연구과제명 심해저망간단괴 체련기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.03.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Fe, Cu, Mn, Co 및 Ni를 포함하는 망간 단피를 0.4 - 0.6M의 염산 용액과 혼합한 후 교반하고 30 - 45 ℃로 가열하여 상기 망간단피에 함유된 희토류 금속(Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th 및 U)을 45 - 49%의 침출율로 침출시키고 일반금속(Fe, Cu, Mn, Co 및 Ni)은 2.62 - 2.68%의 침출율로 침출시키는 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간단피로부터 희토류 금속의 침출방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 망간단피는 염산 용액 1 리터당 10 - 20 g으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간단피로부터 희토류 금속의 침출방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 교반은 100 - 500 rpm에서 수행되는 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간단피로부터 희토류 금속의 침출방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 침출은 50 - 70분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간단피로부터 희토류 금속의 침출방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 침출시 35 - 45 W의 초음파를 조사하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간 단피로부터 희토류 금속의 침출방법.

청구항 9

Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Fe, Cu, Mn, Co 및 Ni를 포함하는 망간

단괴를 0.4 - 0.6M의 염산 용액과 혼합한 후 교반하고 30 - 45 ℃로 가열하여 상기 망간단괴에 함유된 희토류 금속(Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th 및 U)을 45 - 49%의 침출율로 침출시키는 단계; 및

상기 희토류 금속이 침출된 용액에 추출제를 첨가하여 비희토류 금속으로부터 희토류 금속을 분리하고 농축시키는 단계를 포함하는 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 추출제는 디-(2-에틸헥실)포스포릭 एसид(di-2-ethylhexyl phosphoric acid)인 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 심해저 망간단괴는 태평양, 인도양 등 심해저면에 부존되어 있는 해양광물자원으로 구리, 니켈, 코발트 그리고 망간 등을 다량 함유하고 있다. 심해저 망간단괴의 개발에 있어서 제련기술은 망간단괴로부터 유가금속들을 추출, 분리 회수하는 공정으로서 시설투자비가 전체의 약 50% 이상, 운영비도 전체의 60% 이상을 차지하는 중요한 부분이다. 망간단괴의 제련방법은 환원용융-습식침출법, 배소-침출법 그리고 직접침출법으로 분류할 수 있으며, 이 중 제련잔사의 처리 및 재활용이 용이하고 화학약품의 사용이 과다하지 않은 건식과 습식제련법을 혼용한 환원용융-침출법이 망간단괴의 유망공정으로 대두되고 있다.

[0003] 상기 망간단괴의 환원용융-침출제련법의 공정도로서 2단계로 나뉘어진다. 먼저 1단계에서는 환원용융제련법을 이용하여 망간단괴 중의 망간, 알루미늄, 실리카, 알칼리금속 그리고 일부 철 등을 슬래그 상으로, 니켈, 구리, 코발트 그리고 철을 금속합금상으로 분리한다. 이렇게 얻어진 합금상은 난용성이고 파쇄 또한 용이하지 않기 때문에 유황을 첨가하여 매트상을 제조한다. 2단계에서는 이렇게 얻어진 매트를 무기산으로 용해하고 용매 추출법 등을 이용하여 각 금속별로 분리한 후 전해채취법 등을 이용하여 최종적인 금속 또는 금속화합물의 제품을 얻게 된다. 매트로부터 유가금속을 침출하는 종래의 기술에는 고온고압황산침출법과 염소가스 침출법이 있다. 상기 고온고압황산침출법은 고온고압침출장치(Autoclave)를 사용하여 황산을 침출시약으로 사용하여 온도 120~180 ℃에서 압력 5~10 기압으로 1~4 시간 반응시키는 것이다. 하지만 이와 같은 방법은 내부식성과 내고온성 그리고 높은 압력에 견디는 고가의 침출장치가 필요하고 침출액을 고온으로 유지하기 위한 과다한 에너지를 필요로 한다는 문제점이 있다.

[0004] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 등록특허 제10-1069964호(2011.10.04. 공고)에 개시되어 있는 망간 단괴로부터 유가금속 화합물의 제조방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 환경오염을 줄여 녹색환경 및 산업에 부응하고 희토류 금속 침출율을 최대로 할 수 있어 경제성에 적합한 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법을 제공하는데 있다.

[0006] 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

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 망간단괴를 염산 용액과 혼합한 후 교반하고 가열하여 상기 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시키는 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출 방법을 제공한다.
- [0008] 상기 망간단괴는 염산 용액 1 리터당 10 - 20 g으로 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 상기 염산 용액의 농도는 0.4 - 0.6M인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 교반은 100 - 500 rpm에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 가열은 30 - 45 °C에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 침출은 50 - 70분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 망간단괴는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Fe, Cu, Mn, Co 및 Ni 을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법은 상기 침출시 35 - 45 W의 초음파를 조사하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명은 망간단괴를 염산 용액과 혼합한 후 교반하고 가열하여 상기 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시키는 단계; 및 상기 희토류 금속이 침출된 용액에 추출제를 첨가하여 비희토류 금속으로부터 희토류 금속을 분리하고 농축시키는 단계를 포함하는 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법을 제공한다.
- [0016] 이때, 상기 추출제는 디-(2-에틸헥실)포스포릭 애시드(di-2-ethylhexyl phosphoric acid, D2EHPA) 등을 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따르면, 망간단괴를 매트상으로 제조하는 공정이 필요하지 않아 공정 비용을 줄일 수 있고, 염산 용액만을 사용하고 염산 용액의 농도를 조절함으로써 망간단괴에 함유된 희토류 금속만을 선택적으로 침출시킬 수 있다.
- [0018] 또한, 망간단괴의 침출시 저온에서 희토류 금속을 침출시킬 수 있고 상압하에서 침출이 수행되므로 공정 비용을 크게 줄일 수 있으며, 저농도 염산을 사용하여 환경 오염을 최소화할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0020] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0021] 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.
- [0022] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0023] 본 발명은 망간단괴를 염산 용액과 혼합한 후 교반하고 가열하여 상기 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시키는 것을 특징으로 하는 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법은 망간단괴를 매트상으로 제조하는 공정이 필요하지 않아 공정 비용을 줄일 수 있고, 염산 용액만을 사용함과 동시에 염산 용액의 농도를 조절함으로써 망간단괴에 함유된 희토류 금속만을 선택적으로 침출시킬 수 있다. 또한, 망간단괴의 침출시 저온에서 희토류 금속을 침출시킬 수 있고 상압하에서 침출이 수행되므로 공정 비용을 크게 줄일 수 있다. 망간 단괴를 시트르산, 옥살산, 황산과 황산나트륨, 황산과 황산암모늄, 아세트산 나트륨과 아세트산 등으로 침출시켰을 경우에는 희토류 금속과 비희토류 금속인 일반금속도 높은 침출율로 침출되거나 희토류 금속의 침출율이 너무 낮았으나, 본 발명에 따른 침출방법은 희토류 금속의 침출율이 45% 이상이고 비희토류 금속의 침출율은 2% 정도이므로 희토류 금속만을 침출시키기에 가장 적합한 방법임을 알 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에서 상기 망간단괴는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Fe, Cu, Mn, Co 및 Ni을 포함하고 있다(하기 표 1 참고).
- [0026] 상기 망간단괴는 염산 용액 1 리터당 10 - 20 g(광액농도 10% - 20%)으로 혼합되는 것이 적절하다. 상기 망간단괴를 염산 용액 1 리터당 10g 미만으로 혼합하는 경우에는 사용되는 염산 용액 대비 침출되는 희토류 금속의 양이 적은 문제가 있고, 20g을 초과하는 경우에는 염산 용액과 반응하는 망간단괴의 양의 너무 커져 침출반응이 원활히 수행되지 않는 문제가 있다.
- [0027] 또한, 상기 염산 용액의 농도는 0.4 - 0.6 M인 것이 적절하다. 상기 염산 용액의 농도가 0.4M 미만인 경우에는 망간단괴로부터 침출되는 희토류 금속의 양이 너무 적은 문제가 있고, 0.6M을 초과하는 경우에는 침출되는 비희토류 금속의 양이 많아지는 문제가 있다.
- [0028] 상기 망간단괴와 염산 용액의 혼합 후 교반은 100 - 500 rpm에서 수행되는 것이 적절하다. 상기 교반이 100 rpm 미만인 경우에는 망간단괴와 염산 용액의 반응이 저하되는 문제가 있고, 500 rpm을 초과하는 경우에는 높은 교반 속도에 비해 침출되는 희토류 금속의 양이 크게 증가하지 않으므로 공정 효율의 측면에서 500 rpm 이하인 것이 적절하다.
- [0029] 또한, 상기 교반 공정 후 가열 공정은 30 - 45 °C에서 수행되는 것이 적절하다. 상기 온도가 30 °C 미만으로 가열되는 경우에는 희토류 금속의 침출율이 저하되는 문제가 있고, 45 °C를 초과하는 경우에는 비희토류 금속의 침출율이 증가하는 문제가 있다.
- [0030] 상기 침출은 50 - 70분 동안 수행되는 것이 적절하다. 상기 침출이 50분 미만으로 수행되는 경우에는 희토류 금속이 충분히 침출되지 못하고, 70분을 초과하는 경우에는 비희토류 금속의 침출율이 증가하는 문제가 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법은 상기 침출시 35 - 45 W의 초음파를 조사하는 단계를 더 포함할 수 있다. 침출시 초음파를 조사하면 염산 용액과 망간단괴의 반응을 향상시켜 희토류 금속의 침출율을 향상시킬 수 있으나, 하기 표 2에 나타난 바와 같이 초음파 조사의 효과가 미미하여 초음파를 조사하는 단계를 생략할 수도 있다.
- [0032] 또한, 본 발명은 망간단괴를 염산 용액과 혼합한 후 교반하고 가열하여 상기 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시키는 단계; 및 상기 희토류 금속이 침출된 용액에 추출제를 첨가하여 비희토류 금속으로부터 희토류 금속을 분리하고 농축시키는 단계를 포함하는 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법을 제공한다.
- [0033] 상기 침출 공정 후의 침출용액에는 희토류 금속 및 비희토류 금속 모두가 침출되어 있으며, 미량의 구리, 니켈 등의 비희토류 금속으로부터 희토류 금속을 분리하기 위해 추출제를 사용하여 분리하고 농축시킬 수 있다. 상기 추출제로는 디-(2-에틸헥실)포스포릭 애시드(di-2-ethylhexyl phosphoric acid, D2EHPA) 등을 사용할 수 있다.
- [0034] 실시예 1: 희토류 금속의 침출 1
- [0035] 망간단괴 10g을 0.5M의 염산 용액 1L와 혼합한 후 500 rpm으로 교반하고 45 °C로 가열하여 1시간 동안 망간단괴

에 함유된 희토류 금속을 침출시켰다.

[0036] 하기 표 1은 망간단괴에 포함된 원소 및 함량을 나타낸 것이다.

표 1

[0037]

원소	[M], mg/Kg	원소	[M], 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	Fe	37300
Gd	37.5	Cu	8800
Tb	6.63	Mn	239200
Dy	32.6	Co	1530
Ho	6.71	Ni	10200

[0038] 실시예 2: 희토류 금속의 침출 2

[0039] 0.4M의 염산 용액을 사용하고, 침출시간을 2시간으로 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 희토류 금속을 침출시켰다.

[0040] 실시예 3: 희토류 금속의 침출 3

[0041] 침출시 40W의 초음파를 조사한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 희토류 금속을 침출시켰다.

[0042] 실시예 4: 희토류 금속의 침출

[0043] 망간단괴 10g을 0.5M의 염산 용액 1L와 혼합한 후 500 rpm으로 교반하고 45 °C로 가열하여 1시간 동안 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시킨 후 희토류 금속이 침출된 용액(희토류 금속 농도 약 500 ppm)에 D2EHPA를 첨가하여 용매추출시켜 비희토류 금속으로부터 희토류 금속을 분리하고 농축시켰다. 이때 농축된 희토류 금속의 농도는 5.6 g/L였다.

[0044] 비교예 1: 0.2M의 염산 용액을 이용한 희토류 금속의 침출

[0045] 망간단괴 10g을 0.2M의 염산 용액 1L와 혼합한 후 500 rpm으로 교반하고 45 °C로 가열하여 2시간 동안 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시켰다.

[0046] 비교예 2: 1M의 스트르산을 이용한 망간단괴의 침출

[0047] 망간단괴 10g을 1M의 스트르산(Citric acid) 용액 1L와 혼합한 후 500 rpm으로 교반하고 30 °C로 가열하여 2시간 동안 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시켰다.

[0048] 비교예 3: 옥살산을 이용한 망간단괴의 침출

[0049] 망간단괴 10g을 1M의 옥살산(Oxalic acid) 용액 1L와 혼합한 후 500 rpm으로 교반하고 30 °C로 가열하여 2시간 동안 망간단괴에 함유된 희토류 금속을 침출시켰다.

[0050] 비교예 4: 황산과 황산나트륨을 이용한 망간단괴의 침출

[0051] 망간단괴 10g을 0.1M의 황산 용액 500mL 및 1M의 황산나트륨 용액 500ml와 혼합한 후 500 rpm으로 초음파를 조사하여 2시간 동안 망간단괴에 함유된 회토류 금속을 침출시켰다.

[0052] 비교예 5: 황산과 황산암모늄을 이용한 망간단괴의 침출

[0053] 망간단괴 10g을 0.5M의 황산 용액 500mL 및 1M의 황산암모늄 용액과 혼합한 후 500 rpm으로 교반하고 초음파를 조사하여 2시간 동안 망간단괴에 함유된 회토류 금속을 침출시켰다.

[0054] 비교예 6: 아세트산 나트륨과 아세트산을 이용한 망간단괴의 침출

[0055] 망간단괴 10g을 0.1M의 아세트산 나트륨 용액 500mL 및 0.1M의 아세트산 용액과 혼합한 후 500 rpm으로 교반하고 30 °C로 가열하여 2시간 동안 망간단괴에 함유된 회토류 금속을 침출시켰다.

[0056] 하기 표 2는 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 6에서 사용된 침출제의 종류 및 농도, 침출시 온도, 시간, 광액 농도(pulp density), 교반 속도를 나타낸 것이다.

표 2

예	침출제	온도 (°C)	시간 (시)	광액농도 (%)	교반속도 (rpm)
실시예 1	0.4M HCl	45	1	10	500
비교예1	0.2M HCl	45	2	10	500
실시예2	0.4M HCl	45	2	10	500
비교예2	1M 스트르산	30	2	10	500
비교예3	1M 옥살산	30	2	10	500
비교예4	0.1M 황산+1M 황산나트륨	초음파 조사	2	10	500
비교예5	0.1M 황산+0.1M 황산암모늄	초음파 조사	2	10	500
비교예6	0.1M 아세트산 나트륨+0.1M 아세트산	30	2	10	500
실시예3	0.4M 염산+초음파 조사(40W)	45	2	10	500

[0058] 실험예 1: 침출제에 따른 회토류 금속들의 침출율 분석

[0059] 본 발명에 따른 회토류 금속의 침출방법에서 침출제로 염산 용액을 사용한 경우와 염산 용액 이외의 다른 침출제를 사용한 경우의 회토류 금속들의 침출율을 분석하고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

예	비교예1	실시예2	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	실시예3	
pH	0.86 → 1.13	0.62 → 0.69	2.80 → 3.63	3.71 → 4.21	2.92 → 3.30	3.21 → 3.53	3.59 → 4.60	0.62 → 0.70	
Extraction rate (%)									
Y	1.68	79.97	58.28	1.38	48.18	59.45	0.96	84.97	
La	1.19	70.20	62.00	0.70	31.80	38.40	0.20	74.30	
Ce	0.83	13.79	67.45	0.67	2.42	2.32	0.03	14.73	
Pr	0.56	58.62	58.89	0.53	26.26	32.63	0.53	62.86	
Nd	0.53	61.62	44.12	0.47	22.64	28.11	0.68	66.35	
Sm	0.50	58.58	50.92	0.53	22.69	27.44	1.06	63.59	
Eu	0.68	54.37	53.40	0.97	24.27	30.10	20.39	58.25	
Gd	0.59	60.00	55.20	0.53	24.80	30.13	1.07	65.33	
TB	0.60	54.30	57.32	1.51	27.15	33.18	1.51	60.33	
Dy	0.46	58.59	51.84	0.61	24.54	29.14	0.61	64.42	
Ho	0.60	55.14	55.14	1.49	25.34	29.81	1.49	61.10	
Er	0.66	58.08	50.30	0.60	23.35	26.95	1.20	64.07	
Tm	0.37	59.70	52.24	3.73	22.39	26.12	3.73	67.16	
Yb	0.56	54.66	49.07	0.62	19.25	21.74	1.24	60.87	
Lu	0.74	59.26	51.85	3.70	22.22	22.22	3.70	62.96	
Th	0.00	0.36	52.17	1.45	0.36	0.36	0.36	0.36	
U	3.26	52.95	50.92	44.81	28.51	20.37	107.94	59.06	
Fe	0.05	1.39	124.40	67.29	2.64	0.21	0.00	1.18	
Cu	0.23	42.27	110.11	1.15	11.82	6.49	0.00	39.66	
Mn	0.02	0.56	90.30	7.90	0.20	0.13	0.00	0.53	
Co	1.31	1.31	133.99	1.31	1.31	1.31	0.01	1.31	
Ni	1.59	23.24	112.75	0.20	7.74	8.29	0.04	25.20	
Total	희토류 금속	0.83	45.55	58.09	1.00	19.24	23.18	1.33	48.94
	일반 금속	0.09	2.68	96.17	14.86	1.12	0.62	0.002	2.62

[0060]

[0061]

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 2에서는 희토류 금속의 침출율이 45.55%였고, 일반금속의 침출율은 2.68%로 나왔으나, 비교예 1의 경우에는 희토류 및 일반금속의 침출율이 너무 낮았다. 또한, 비교예 2의 경우에는 희토류 금속의 침출율과 일반금속의 침출율이 모두 높았으며, 비교예 3, 4, 5 및 6의 경우에는 희토류 금속의 침출율이 너무 낮았다. 한편, 희토류 금속의 침출시 초음파를 조사한 경우에는 희토류 금속과 일반금속의 침출율이 실시예 2보다 약간 향상되는 것을 알 수 있다.

[0062]

실험예 2: 침출시간에 따른 희토류 금속의 침출율 분석

[0063]

본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에서 침출시간에 따른 희토류 금속의 침출율을 분석하고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0064]

침출실험 결과에 대한 희토류 금속 성분들의 분석은 ICP-MS로 측정하였으며, 기타 일반금속은 ICP-OES로 측정하였다.

표 4

element	M. N (compo)		ICP/Mass value (ppm)				Amount (mg)				Extraction rate (%)			
	mg/Kg	mg/30g	Time (min)				Time (min)				Time (min)			
			30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
Y	94.03	2.8209	6.30	6.87	7.52	7.35	1.89	2.06	2.26	2.21	67.00	73.06	79.97	78.17
La	100	3	5.96	6.43	7.02	6.73	1.79	1.93	2.11	2.02	59.60	64.30	70.20	67.30
Ce	298	8.94	3.42	3.77	4.11	3.95	1.03	1.13	1.23	1.19	11.48	12.65	13.79	13.26
Pr	37.7	1.131	1.85	2.02	2.21	2.13	0.56	0.61	0.66	0.64	49.07	53.58	58.62	56.50
Nd	148	4.44	7.63	8.32	9.12	8.82	2.29	2.50	2.74	2.65	51.55	56.22	61.62	59.59
Sm	37.9	1.137	1.87	2.05	2.22	2.17	0.56	0.62	0.67	0.65	49.34	54.09	58.58	57.26
Eu	10.3	0.309	0.46	0.51	0.56	0.54	0.14	0.15	0.17	0.16	44.66	49.51	54.37	52.43
Gd	37.5	1.125	1.88	2.06	2.25	2.19	0.56	0.62	0.68	0.66	50.13	54.93	60.00	58.40
Tb	6.63	0.1989	0.30	0.33	0.36	0.36	0.09	0.10	0.11	0.11	45.25	49.77	54.30	54.30
Dy	32.6	0.978	1.60	1.75	1.91	1.87	0.48	0.53	0.57	0.56	49.08	53.68	58.59	57.36
Ho	6.71	0.2013	0.31	0.34	0.37	0.36	0.09	0.10	0.11	0.11	46.20	50.67	55.14	53.65
Er	16.7	0.501	0.81	0.89	0.97	0.96	0.24	0.27	0.29	0.29	48.50	53.29	58.08	57.49
Tm	2.68	0.0804	0.13	0.15	0.16	0.16	0.04	0.05	0.05	0.05	48.51	55.97	59.70	59.70
Yb	16.1	0.483	0.74	0.81	0.88	0.87	0.22	0.24	0.26	0.26	45.96	50.31	54.66	54.04
Lu	2.7	0.081	0.13	0.15	0.16	0.16	0.04	0.05	0.05	0.05	48.15	55.56	59.26	59.26
Th	27.6	0.828	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.36	0.36	0.36
U	4.91	0.1473	0.26	0.26	0.26	0.24	0.08	0.08	0.08	0.07	52.95	52.95	52.95	48.88
Fe	37300	1119	70.00	58.00	52.00	44.00	21.00	17.40	15.60	13.20	1.88	1.55	1.39	1.18
Cu	8800	264	371	365	372	354	111.3	109.5	111.6	106.2	42.16	41.48	42.27	40.23
Mn	239200	7176	131	130	134	128	39.3	39	40.2	38.4	0.55	0.54	0.56	0.54
Co	1530	45.9	2	2	2	6	0.6	0.6	0.6	1.8	1.31	1.31	1.31	3.92
Ni	10200	306	119	178	237	280	35.7	53.4	71.1	84	11.67	17.45	23.24	27.45
Total	희토류금속	26.4018	33.66	36.72	40.09	38.87	10.098	11.016	12.027	11.661	38.25	41.72	45.55	44.17
	일반금속	8910.9	693	733	797	812	207.9	219.9	239.1	243.6	2.33	2.47	2.68	2.73
	희토류금속 (Ce except)	17.4618	30.24	32.95	35.98	34.92	9.072	9.885	10.794	10.476	51.95	56.61	61.81	59.99

[0065]

[0066]

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 침출시간이 증가할수록 희토류 금속의 침출율뿐 아니라, 일반금속의 침출율도 증가하였다. 따라서, 일반금속의 침출율을 고려할 때 1시간 정도에서 희토류 금속의 침출이 경제성이 있음을 확인하였다.

[0067]

실험예 3: 교반속도에 따른 희토류 금속의 침출율 분석

[0068]

본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에서 교반속도에 따른 희토류 금속의 침출율을 분석하고, 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

교반속도 (rpm)	침출율(%)						
	희토류금속	희토류금속 (Ce 제외)	Fe	Cu	Mn	Co	Ni
100	40.07	50.7	7.83	56.02	0.92	1.31	8.53
300	40.18	51.54	7.48	52.16	0.83	1.31	8.00
500	41.75	53.41	7.72	54.43	0.88	1.31	8.16

[0070]

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 교반속도는 희토류 금속의 침출율에 큰 영향을 미치지 않아 100 - 500 rpm이 적절하였으나, 망간단괴와 염산 용액의 원활한 혼합 및 효율을 위해 500 rpm의 속도로 진행하는 것이 가장 적절한 것으로 판단되었다.

[0071]

실험예 4: 염산 용액의 농도에 따른 희토류 금속의 침출율 분석

[0072]

본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에서 염산 용액의 농도에 따른 희토류 금속의 침출율을 분석하고, 그 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6

염산 용액의 농도 (M)	침출율(%)						
	희토류금속	희토류금속 (Ce 제외)	Fe	Cu	Mn	Co	Ni
0.5	41.75	53.41	7.72	54.43	0.88	1.31	8.16
1.0	61.17	70.49	24.08	66.02	1.16	1.31	11.47

[0073]

1.5	68.77	75.63	34.58	67.73	1.48	1.96	14.02
2.0	76.96	80.63	46.92	70.11	2.64	5.88	18.53
3.0	94.15	91.16	74.26	91.02	13.71	29.54	35.00
4.0	99.75	93.96	96.51	95.23	40.38	73.20	61.86
5.0	100.00	95.14	99.95	100.00	86.54	94.77	100.00

[0074] 상기 표 6에 나타난 바와 같이, 염산 용액의 농도가 증가할수록 희토류 금속의 침출율은 높아졌으나, Fe, Cu, Mn, Co 및 Ni와 같은 일반금속의 침출율도 같이 높아져 희토류 금속과 일반금속의 침출율을 동시에 고려하면 0.5M의 염산용액이 가장 적합한 것으로 판단되었다.

[0075] 실험예 5: 온도에 따른 희토류 금속의 침출율 분석

[0076] 본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에서 침출시 온도 변화에 따른 희토류 금속의 침출율을 분석하고, 그 결과를 표 7에 나타내었다.

표 7

[0077]

온도 (°C)	침출율(%)						
	희토류금속	희토류금속 (Ce 제외)	Fe	Cu	Mn	Co	Ni
30	41.75	53.41	7.72	54.43	0.88	1.31	8.16
45	52.18	65.41	7.48	52.16	0.83	1.31	8.00
60	56.83	69.51	5.68	52.16	1.10	1.31	49.12
75	58.89	70.49	6.30	60.68	1.61	1.31	63.82
90	56.73	67.91	4.16	60.34	1.95	1.31	65.98

[0078] 상기 표 7에 나타난 바와 같이, 온도가 증가하여도 희토류 금속의 침출율은 크게 증가하지 않았으나, 상대적으로 희토류 금속을 제외한 일반금속의 침출율이 크게 증가하여 희토류 금속과 일반금속의 침출율을 동시에 고려한 결과 30 - 45 °C가 적절하며, 희토류 금속의 침출율은 높으면서 일반금속의 침출율이 낮은 45 °C가 가장 적절하였다.

[0079] 지금까지 본 발명에 따른 염산 용액을 이용한 망간단괴로부터 희토류 금속의 침출방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함을 자명하다.

[0080] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0081] 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.