희토류 광물의 탐사, 채광, 선광기술

DOI: 10.3938/PhiT.28.033

조 희 찬

Exploration, Mining and Beneficiation Technologies for Rare-Earth Elements

Heechan CHO

The processing of rare-earth elements (REEs) consists of six main steps: deposit exploration, mining, beneficiation, chemical treatment, separation, refining, and purification. Mineral exploration consists of identifying the potential RE deposits. If the deposit is sufficiently large to ensure economic profitability, mine development is undertaken. Mined ores usually contain less than 10 percent rare-earth oxides (REOs) and must be increased to about 60 percent in order to be processed further. The mined ores are first ground to a powder and then separated from the other materials in the ore by using a series of physical processing steps. The purpose of this article is to describe the methods and the technologies used in the first three steps of rare-earth processing. Chemical treatment to extract the REE from the REE concentrate will be discussed in the next article.

희토류 광물

지구상의 대부분의 희토류 광물은 다양한 비금속광물과 함께 혼재한 상태로 존재한다. 현재까지 발견된 REE 광물은 200여 종으로 탄산염, 산화물, 인산염, 할로겐화물 및 규산염 등의 화학구조를 가진다. 대표적인 희토류 광물은 바스트네사이트[(Ce,La)(CO₃)F], 모나자이트[(Ce,La)PO₄], 제노타임(YPO₄), 로파라이트[(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O₃], 희토류 아파타이트[(Ca,REE,Sr,

Na,K)₃Ca₂(PO₄)₃(F,OH)]와 이온흡착형 점토이며 이 중 바스트네사이트(70~75% REO), 모나자이트(55~60% REO) 및 제노타임(55~60% REO)이 세계 희토류 매장량의 95%를 차지한다.^[1] 주요 희토류 광상 유형으로 카보나타이트 광상, 열수/마그마 철-희토류 광상, 이온흡착형 광상, 사광상 및 알칼리암 또는 과알칼리암과 관련된 광상 등이 있다.^[2] 대부분의 제노타임 광물은 모나자이트와 함께 발견되며 이온 흡착성 점토는 REE 함유 화강암의 풍화작용에 의해 용출된 희토류가 점토에 흡착되어 형성된다. 로파라이트는 티타늄-니오븀산화물로 대부분 러시아에서 발견되고 있다. 아파타이트는 인산비료 제조용 광석인데 Ca가 희토류 원소로 치환되어 0.1~0.8%의 희토류가 함유되어 있다. 경희토류는 바스트네사이트와 모나자이트로부터 추출되는 반면, 중희토류는 제노타임과 이온 흡착성 광물로부터 추출된다. 세계 경희토류 생산은 내몽골 바오터우 지역의 바스트네사이트 광상으로부터 압도적으로 이루어지고 있다. 모나자이트와 제노타임은 사광이나 주석 광산에서 부산물로 생산된다. 중국 남부에 부존하는 이온 흡착성 점토로부터는 이트륨과 중희토류가 추출되고 있다.^[3]

희토류 추출

희토류 광물로부터 희토류 추출과정은 그림 1과 같이 광상 탐사, 채광, 선광, 화학 처리, 분리 및 정제를 포함한 6가지 주요 단계로 구성된다.^[3] 탐사는 광상 부존위치를 찾기 위한 과정으로 각종 탐사방법 및 기기를 사용하여 이루어지며, 찾아낸 광상이 경제성이 있으면 개발된다. 광산에서 채굴된 광석은 여러 가지 광물이 혼합된 상태로 배출되기 때문에 희토류 광물만 선별하는 과정이 필요하며 이를 선광이라 한다. 선별된 광석은 정광이라고 하며 이후 제련과정을 거쳐 광물성분으로부터

저자약력

조희찬 교수는 1990년 미국 펜실베이니아주립대학에서 박사학위를 받았으며, 미국 PETC 박사후 연구원, 한전 전력연구원 선임연구원을 거쳐 1997년부터 서울대학교 에너지자원공학과 교수로 재직 중이다.
(hccho@snu.ac.kr)

REFERENCES

- [1] A. Jordens *et al.*, Mineral Engineering **41**, 97 (2013).
- [2] V. Balaram, Geoscience Frontiers **10**, 1285 (2019).
- [3] L. M. Suli *et al.*, Chemical Engineering Research Bulletin **19**, 20 (2017).

Fig. 1. Schematic of REE processing steps.

Fig. 2. Mining methods.

순수 희토류 금속을 추출하게 된다. 광석의 제련법은 크게 건식제련과 습식제련 두 가지로 나뉜다. 건식제련은 광석을 용광로에 녹여서 금속을 뽑아내는 방법이며 습식제련은 산, 알칼리 수용액으로 광석에서 금속을 추출하는 방법이다. 희토류 개별 원소는 습식제련 방법으로만 추출할 수 있으며 분리, 정제과정을 거쳐 순수 희토류 금속 또는 희토류 산화물로 소비자에게 판매된다.

1. 광상 탐사

희토류 탐사는 지질 및 지구화학탐사, 지구물리탐사, 시추탐사 등 다양한 방법으로 이루어진다.^[3] 지질조사는 알려진 희토류의 부존현황과 주요 산출특성이 중요한 정보로 이용되며 지형도, 지질도, 위성사진 등의 자료를 이용해 잠재광상대를 찾는다. 물리탐사는 조사대상지역의 밀도, 자성, 전기전도성, 방사능 등을 측정하여 지하자원의 부존여부를 간접적으로 측정하는 방법이다. 희토류 광물은 철광석과 방사성 원소인 우라늄과 토륨이 같이 산출되는 경우가 많기 때문에 중력탐사, 자력탐사 및 방사능탐사가 많이 이용되고 있다. 중력탐사와 자력탐사는 탐사지역의 국부적인 중력 및 자력의 이상변화를 특정하여 부존자원을 탐사하는 방법으로 대표적인 희토류 광상인 카보나타이트광상 및 알칼리 화성광상 탐사에 이용되고 있다. 지구화학탐사는 지표에 존재하는 하천퇴적물·암석·토양·하천수·지하수·식물 등 다양한 지질물질을 채취 분석하여 유용한 자원의 부

존지역을 탐사하는 것을 말한다. 시추탐사는 탐사의 마지막 단계로서 보링을 실시하여 코어시료를 회수해서 광체의 위치, 구조, 품위 및 매장량 등을 파악한다.

2. 채광

광물자원의 채광은 광체의 깊이에 따라 노천채광 또는 갱내채광으로 이루어진다. 노천채광은 광상이 지표에 노출되거나 지표에 가까이 존재할 때, 지표의 표토를 제거한 다음 지표에서 직접 채굴하는 방법으로 세계 주요 희토류 광산인 Bayan Obo 광산(중국), Mountain Pass 광산(미국) 및 Mount Weld 광산(호주)에서 적용되고 있다. 갱내채광은 광상이 지하 깊숙이 존재할 때 갱도굴진을 통해 광상에 접근하여 채광하는 방법으로 Lovozero 광산(러시아)에서 일부 적용되고 있다. 중국 남부의 이온흡착형 점토 희토류 광상은 in-situ 채광법이 적용되고 있는데 이 방법은 광석을 채굴하지 않고 광상에 침출액을 주입하여 희토류를 광상에서 용해시켜 별도로 설치된 생산정을 통해 회수하는 채광법이다.

3. 선광

광산에서 채광된 원광은 유용광물과 비유용광물(맥석광물: Gangue)로 구성되어 있는데 선광공정은 원광을 처리하여 경제성이 있는 고품위의 정광(Concentrate)을 얻는 일련의 과정이라 할 수 있다. 이러한 선광공정은 그림 3과 같이 2개의 단

Fig. 3. General steps of mineral processing.

Fig. 4. Jaw crusher, cone crusher, ball mill.

계로 이루어져 있다. 첫 단계는 광석 내의 유용광물을 맥석광물로부터 떼어내어 독립된 입자로 분리(단체분리: Liberation) 시키기 위한 파·분쇄 단계와 두 번째 단계는 파·분쇄 산물로부터 유용광물입자만을 선별하는 농축(Concentration) 단계이다.

(1) 파·분쇄

파·분쇄는 선광공정에서 가장 먼저 이루어지는 공정으로 광석에 미세하게 분산되어 있는 광물입자를 낱개로 존재하도록 해체(단체분리)하기 위하여 실시된다. 유용광물의 단체분리가 충분히 일어나기 위해서는 바위 크기의 원광석을 $100\mu\text{m}$ 이하, 즉 1만분의 1의 크기로 분쇄하여야 한다. 따라서 파·분쇄는 여러 단계의 공정을 거쳐서 점차적으로 입도를 줄이는 것이 일반적이다. 파쇄공정은 입도축소과정의 첫 단계로서 채광된 광석을 수 cm 크기로 파쇄하는 과정을 칭하며 분쇄과정은 그 다음 단계로서 파쇄된 광물을 수십 μm 까지 분쇄하는 과정을 칭한다.

파쇄는 보통 2, 3단계로 이루어지며 1차 파쇄는 조 크러셔가 많이 이용된다. 조 크러셔는 동물의 턱과 같이 물건을 씹어 깨뜨리는 동작을 기계화한 것으로 고정판과 가동판 두 면으로 구성되어 있으며 한쪽 면이 상대적으로 열리고 닫히면서 입자를 파괴한다. 파쇄기에 투입된 물질은 두 면이 닫힐 때 파괴되고 열릴 때 하부로 이동하는 것을 반복하다가 결국에 배출된다. 2차 파쇄는 대부분 콘 크러셔가 사용되며 원추형의 케이스 내부에 샷갯형을 한 콘 맨틀 헤드(cone mantle head)를 편심 베어링에 의해 선회 운동시켜 광석을 파쇄한다.

분쇄는 파쇄산물을 $100\mu\text{m}$ 이하로 만드는 공정으로 볼밀

(Ball mill)이 널리 사용되고 있다. 분쇄기 기작은 실린더 구조의 통 안에 steel ball을 장입하고 회전시켜서 광석입자와의 충돌을 유발시킨다. 볼밀은 파쇄기와 달리 입자가 투입되면 배출되기 전까지 일정시간 볼밀 내에 체류하게 되며 체류시간이 길어지면 입도가 미세해진다. 따라서 분쇄산물의 입도는 체류시간 조절을 통해 제어된다.(그림 4 참조)

분쇄산물의 입도는 맥석에 유용광물이 어떠한 크기로 분산되어 있으며 어떠한 방법으로 선별하느냐에 따라 결정된다. 목적 입도보다 크게 분쇄가 되면 단체분리가 제대로 되지 않아 선별공정에서 회수율 및 농축비가 저조하게 되며 과분쇄가 되면 분쇄에너지가 불필요하게 소모되며 광물입자가 미세하게 되어 선별효율이 감소된다. 따라서 분쇄공정은 최적의 입도를 생산할 수 있도록 엄격하게 제어하여야 하며 최적의 분쇄공정 운영은 선광공정의 성패를 좌우하는 가장 중요한 공정으로 인식되고 있다.

(2) 선별

분쇄된 산물은 회토류 광물뿐만 아니라 여러 가지 맥석광물이 혼재되어 있기 때문에 회토류 광물만을 선별하여 품위를 높이는 과정이 필요하다. 선별방법은 회토류 광물과 맥석광물의 밀도, 자성, 전기전도성, 표면특성 등 물리적, 화학적 차이를 이용하여 회토류 광물만을 선별하거나 맥석광물을 제거하는 방식이 이용된다. 회토류 광물은 4.5~5.5 정도의 큰 비중을 가지고 있기 때문에 비중이 낮은 맥석광물로부터 비중에 의한 분리가 가능하며, 회토류 원소를 함유한 광물은 상자성을 띠기 때문에 자력선별이 가능하다. 중력선별은 두 광물의 비중차이

요동테이블

스파이럴

Fig. 5. Gravity separators.

를 이용하여 무거운 광물과 가벼운 광물을 분리하기 위한 방법으로 입자의 밀도차에 따른 액중에서의 거동 차이를 이용한 것이다. 침강형태에 따라 여러 가지 장치들이 개발되어 사용되어왔다. 희토류 광물 선별에 사용되는 비중선별기로서는 요동테이블(Shaking Table), 스파이럴(Spiral) 등이 있다. 요동테이블은 좌우로 요동하는 평판 위에 물과 함께 입자를 흘려보내 비중 및 입도에 따라 부채꼴 형태로 퍼지게 하여 분리되도록 고안된 장치이다. Spiral 선별기는 반원형태의 관을 나선형으로 감아 놓은 형태로서 광석입자들을 물과 함께 내려 보내면 비중이 큰 입자는 관의 안쪽으로, 비중이 작은 광석입자들은 관 바깥쪽으로 흘러 분리되는 장치이다.(그림 5 참조)

자력선별법은 광물입자를 자장에 통과시키면 자성물질은 자석에 이끌리어 비자성물질과 분리되는 원리를 이용한 것이다. 자력선별은 희토류 광석에 혼재한 철광석광물을 제거하거나 상자성체인 모나자이트를 회수하는 데 이용된다. 정전선별은 전도성 광물과 비전도성 광물을 분리하는 데 사용한다. 대부분의 금속광물은 전기전도성이 높은 반면 맥석광물은 전도성이 매우 낮다. 이 방법은 해변이나 강가의 중사 내의 희토류 광물 선별 공정에 복합적으로 이용된다. 또한 표면성질의 차이를 이용한 부유선별도 많이 이용되고 있다. 부유선별은 소수성 및 친수성 차이를 이용하는 물리화학적 선별법으로 광물입자의 현탁액에

자력선별

정전선별

부유선별

Fig. 6. Magnetic, electrostatic, flotation separators.

기체를 불어넣어 미세한 기포를 발생시키면 소수성 입자는 기포에 부착되어 수면 위로 떠오르고 친수성 입자는 물속에 남게 되는 원리를 이용하는 선별법이다.(그림 6 참조)

일반적으로 바스트네사이트는 부유선별법이, 모나자이트는 비중선별법이 주로 이용된다. 그러나 희토류 광석에는 분리하기 쉽지 않은 중정석, 형석, 방해석, 규산염 및 철 광물들이 혼재되어 있기 때문에 대부분의 희토류 선별은 중력, 자력, 정전기, 부유선별 공정을 조합하여 맥석을 제거하거나 희토류 광물을 선별하는 등 복합공정으로 이루어진다. 주요 희토류 광물인 바스트네사이트, 모나자이트, 제노타임 및 이온흡착형 희토류 점토에 대한 선광공정을 요약하면 다음과 같다.

① 바스트네사이트

바스트네사이트의 화학적 조성은 다른 희토류 광물에 비해 상대적으로 간단하기 때문에 다른 희토류 광물에 비해 선별하기가 용이한 편이다. 주 선별공정은 부유선별법이며 광상 특성에 따라 비중 또는 자력선별 공정을 조합하여 선별한다. 그림 7은 중국 남서부 멘닝지역에서 출토되는 바스트네사이트의 선별공정으로 광석을 200 mesh(75 μ m)로 분쇄한 후 비중선별을 통해 맥석광물과 점토를 제거하고 부유선별을 통해 희토류 광

Fig. 7. Separation process of mianning REE ores.

Fig. 8. Separation process of Bayan Obo REE ores.

물을 회수한다.^[4] 세계 최대 희토류광산인 중국 내몽고 지역의 Bayan Obo 광산의 희토류 광석은 철광물과 맥석광물이 밀접하게 혼재되어 있기 때문에 좀 더 복잡한 공정을 거쳐 바스트네사이트와 모나자이트를 회수한다. 그림 8에서 나타난 바와 같이 200 mesh로 분쇄한 후 저자력선별을 통해 철분을 제거하고 고자력선별을 통해 희토류 광물을 회수한다. 농축된 희토류 광물은 2단계 부선과정을 통해 바스트네사이트와 모나자이트를 각각 회수한다.^[5]

② 모나자이트

모나자이트는 해사에서 많이 발견되며 주로 자력 및 비중선별을 이용하여 선별한다. 그러나 해사에는 모나자이트 외에 여러 가지 유용광물이 혼재하기 때문에 복합적인 선별공정을 거쳐 각 광물을 회수한다. 그림 9는 모나자이트 사광상의 일반적인 선별과정으로 모나자이트와 함께 부존하는 자철석, 지르콘, 금홍석, 티탄철석 등을 비중, 자성, 전기전도성 차이를 이용하여 단계적으로 분리한다.^[6]

Fig. 9. Typical separation process of beach sands.

Fig. 10. REE extraction for ion-adsorption clays.

③ 제노타임

제노타임은 YPO_4 를 함유한 희토류 인산염 광물이며, 중희토류 원소의 주요 공급원 중 하나이다. 소량의 부속 광물로서 산출되는 제노타임은 연안의 사광상, 화강암, 풍화암 및 화성암에서 발견된다. 수반 광물은 지르콘, 자철석, 티탄철석, 갈철광, 녹렴석, 전기석, 황옥 및 회중석 등이 있으며 맥석광물은 장석,

REFERENCES

- [4] J. Zhang et al., *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements* (Springer International Publishing, Switzerland, 2016).
- [5] L. Z. Li and X. Yang, China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques, ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference (2014).
- [6] B. A. Wills and J. J. Napier-Munn, *Wills' Mineral Processing Technology* (Elsevier Ltd, U.K., 2006).

실리카, 고령토 및 운모 등이다. 선별공정은 광상유형에 따라 차이는 있지만 일반적으로 비중선별, 정전선별 및 자력선별이 복합적으로 이용된다. 사광상의 경우 모나자이트와 함께 회수한 후 자성 차이를 이용하여 제노타임을 분리한다.^[4]

④ 이온흡착형 희토류 점토

이온흡착형 희토류 광상은 1969년 중국의 Jiangxi성에서 발견되었다.^[5] 희토류 원소는 수산화 이온의 형태로 점토 표면에 흡착되어 있기 때문에 물리적 방법에 의한 선별은 불가능하며 이에 따라 화학적 방법에 의해 추출한다. 그림 10에서 보는 바와 같이 NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 NH_4Cl 을 가하여 이온교환반응을 통해 침출한 후 침출액을 회수한다. 침출액 중의 희토류 이온은 옥살산을 첨가해 옥살산염으로 침전시킨 다음 얻어진 침전물을 850°C에서 하소하여 희토류 산화물을 얻는다.^[5]

결 언

광물 및 금속산업은 매우 폭넓은 산업과 제품, 공정 및 기술 전반을 포괄하는 분야로 천연자원의 생산 및 제조 부분의 산업을 포함한다. 먼저 탐사 단계를 거쳐 경제성 있는 매장량이

확보되면 채광, 선광, 제련과정을 거쳐 원자재가 탄생하고, 이들이 부품 제조 및 각종 제품 생산에 투입된다. 각 단계마다 기업들은 노동력과 기술력을 투입하여 부가가치를 창출한다. 현재 국내 산업 구조는 중류 부분(Midstream)에 해당하는 제련·제철 산업과 소재를 구입하여 제품을 생산하는 하류 부분(Downstream)만이 발달되어 있고 원광(Ore)을 생산하는 상류 부분(Upstream)과 소재를 제조하는 중하류부분이 결여되어 해외에 의존하고 있다. 최근 전개되고 있는 일본의 수출규제 사태는 우리나라 대외의존형 산업구조의 취약성을 그대로 보여주고 있다. 우리와 비슷한 처지인 유럽은 전략자원의 전 주기 밸류체인 구축의 필요성을 인식하고 EU 내 부존자원 개발, 소재, 부품 제조시스템과 기술 확보 등을 위한 ProMine Project를 수행한 바 있다.^[7] 우리나라도 전략자원에 대해 전 주기 밸류체인을 재점검하고 자원 및 소재의 수급 안정화를 위해 기업, 산업 및 국가 수준의 노력이 종합적으로 이루어져야 할 것이다.

REFERENCES

- [7] G. Gaals *et al.*, Pan-European mineral resource assessment: the ProMine Project, 34th International Geological Congress (2012).