(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월18일
(11) 등록번호 10-2090348
(24) 등록일자 2020년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 59/00 (2006.01) *C22B 3/00* (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7033582
(22) 출원일자(국제) 2013년05월03일
심사청구일자 2018년02월27일
(85) 번역문제출일자 2014년11월28일
(65) 공개번호 10-2015-0114383
(43) 공개일자 2015년10월12일
(86) 국제출원번호 PCT/BR2013/000148
(87) 국제공개번호 WO 2013/163711
국제공개일자 2013년11월07일
(30) 우선권주장
61/643,018 2012년05월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP10212532 A*
KR100453552 B1*
WO2009021389 A1*
KR1019930002530 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
발레 에스.에이.
브라질 22/250-145, 리우 데 자네이루/알제이, 보타포고, 살라 701 에이 살라 1901, 프라이아 데 보타포고, 186
베르니, 티아고 발렌팀
브라질, 엠쥐, 30140-131 - 벨로 호리존테, 바이로 푼시오나리오스, 1244 - 압토 502 -, 뤼아 토메 드 수자
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
베르니, 티아고 발렌팀
브라질, 엠쥐, 30140-131 - 벨로 호리존테, 바이로 푼시오나리오스, 1244 - 압토 502 -, 뤼아 토메 드 수자
페레이라, 안토니오 클라레티
브라질, 엠쥐, 31110-700 - 벨로 호리존테, 621, 뤼아 이타라레
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강명구, 이경민

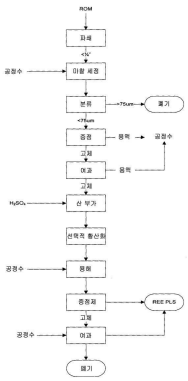
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 최정식

(54) 발명의 명칭 **희토류 추출을 위한 시스템 및 방법**

(57) 요 약

하나 이상의 철 및 알루미늄을 함유하는 군에서 선택된 첫 번째 금속 및 적어도 희토류 원소 (란타넘, 세륨, 프레세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 이트륨 및 스칸듐)로 이루어진 군에서 선택된 두 번째 금속을 포함하는 저품위 광석으로부터 희토류 원소를 회수하기 위한 방법이되, 다음의 단계를 포함하는 방법이 기술된다: (i) 광석을 황산과 접촉시켜 첫 번째 군의 금속의 설페이트를 얻는 단계, (ii) 첫 번째 군의 설페이트를 포스페이트 또는 다른 안정한 화학종으로 및 두 번째 군을 설페이트로 전환시키기 위해 혼합물을 고온으로 처리하는 단계, (iii) 혼합물을 냉각시키기 위해 물을 부가하여, 희토류 원소를 선택적으로 용해시키는 단계 및 (iv) 희토류 용액을 정제 공정으로 처리하는 단계.

대 표 도 - 도5



(73) 특허권자

튜드, 조아오 알베르토 레사

오스트레일리아, 더블유에이 6005, 웨스트 퍼스, 킹스 파크 로드 66

멘데스, 플라비아 듀트라

브라질, 엠쥐, 벨로 호리존테, 30441-123, 귀티에레즈, 아파트먼트 101, 1007, 뤼아 오스카 트롬포우스키

페레이라, 안토니오 클라레티

브라질, 엠쥐, 31110-700 - 벨로 호리존테, 621, 뤼아 이타라레

(72) 발명자

멘데스, 플라비아 듀트라

브라질, 엠쥐, 벨로 호리존테, 30441-123, 귀티에레즈, 아파트먼트 101, 1007, 뤼아 오스카 트롬포우스키

튜드, 조아오 알베르토 레사

오스트레일리아, 더블유에이 6005, 웨스트 퍼스, 킹스 파크 로드 66

명 세 서

청구범위

청구항 1

철, 알루미늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 금속, 및 란타넘, 세륨, 프레세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 이트륨, 스칸듐 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 희토류 원소를 포함하는 저품위 광석으로부터 희토류 원소를 회수하기 위한 방법이되, 다음의 단계를 포함하는 방법:

(i) 광석을 20 ° C 내지 150 ° C의 온도에서 건조하는 단계.

(ii) 광석을 화학량론적 미만 양의 황산과 접촉시켜 혼합물을 만들고 금속의 설페이트를 얻는 단계,

(iii) 희토류 전환, 여기서 금속의 설페이트를 안정한 화합물로, 및 희토류를 설페이트로 전환시키기 위해 혼합물을 620 ° C 내지 750 ° C의 온도로 처리하는 단계,

(iv) 혼합물에 물을 부가하여, 희토류 원소를 선택적으로 용해시키고 희토류 용액을 형성시키는 단계 및

(v) 희토류 용액을 정제 공정으로 처리하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 저품위 광석은 모나자이트 또는 바스트네사이트를 포함하는, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 광석의 선광 단계 및 크기 축소 단계를 더욱 포함하는, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 광석의 크기 축소는 광석을 0.5 ㎜ 이하 크기의 입자로 축소시키는, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 접촉 단계는 광석을 90-98%의 농축 황산과 혼합하는 단계를 더욱 포함하는, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 부가되는 산의 양은 존재하는 모든 알칼리 및 알칼리 토류 금속을 고려하여 희토류 원소 더하기 0 내지 20% 과량으로 계산되는, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 희토류 전환의 온도는 650 ° C 내지 720 ° C인, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 희토류 전환은 1 내지 8 시간인 체류 시간을 가지는, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 희토류 원소의 선택적 용해는 50 ° C 미만의 용해 온도로 냉각시키는 것을 포함하고, 여기서 희토류 용액은 1 내지 50% 고체의 펄프 밀도를 가지는, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 용해 온도는 25 ° C인, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 희토류 용액은 용매 추출로 처리되는, 희토류 원소를 회수하기 위한 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 높은 수준의 철 및/또는 알루미늄을 함유하는 저품위 희토류 광석을 위한 추출의 금속공학 공정에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 희토류 원소는 주기율표의 열일곱 개 화학 원소, 즉 열다섯 개의 란탄족 원소와 이트륨 및 스칸듐의 집합으로서 정의된다. 가벼운 희토류는 첫 번째 다섯 개 란탄족 (란타넘, 세륨, 프레세오디뮴, 네오디뮴 및 프로메튬 - 마지막 원소는 자연에서 불안정함) 그리고 이트륨 및 스칸듐으로서 정의된다. 중간 희토류, 또는 SEG는 사마륨, 유로퓸 및 가돌리늄이며, 나머지 다른 일곱 개 (테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 및 루테튬)가 무거운 희토류가 된다. 희토류는 지각에서 적당히 입수가능하다. 일부 가벼운 희토류는 심지어 니켈, 코발트 또는 납보다 더 풍부하다.

[0003] 일차 또는 이차 형성물로부터 많은 희토류-내포 광물이 존재한다. 보통, 희토류는 또다른 작업의 부산물 또는 공동산물로서 논의된다. 주요 산물로서 희토류의 시판용 작업은 보통 산업의 두 가지 주요 광물인 모나자이트 또는 바스트네사이트 매장층으로부터 온다.

[0004] 이들 광물로부터의 희토류 추출은 산업에 널리 공지되어 있고 최신 공정으로 간주된다. 이들이 당해 분야의 숙련가에게 공지된 광물 농축 단계로 처리된 후에 순수한 희토류 농축물은 산 또는 가성 공격으로 처리된다. 이들 공정은 모나자이트 또는 바스트네사이트 농축물에 대해 잘 진행되며, 여기서 희토류 광물은 철 또는 알루미늄과 같은 다른 불순물로부터 양호한 정도로 분리된다. 이들 공정은, 그러나, 빈약한 광물 농도가 얻어지는 매장층에는 적용할 수 없다.

[0005] 모나자이트 농축물을 공격하기 위한 이용가능한 공정 중 하나인 가성 분해는 가성 소다를 이용하여 희토류 포스페이트를 공격하여, 가치있는 부산물인 희토류 하이드록사이드 및 용해성 TSP (트리-포스페이트)를 생성한다. 이러한 작업은 보통 교반되는 탱크를 이용하여 120-150 ° C에서 일어난다. 고체-액체 분리 후에, 희토류 하이드록사이드가 HCl 내에 침출되고 추가의 가공, 보통은 용매 추출로 보내진다. 용액으로부터 TSP는 결정화 방법에 의해 제거된다. 이러한 공정은 높은 규소, 알루미늄 및/또는 철 농축물을 취급하지 못한다. 알루미늄 및 규소는 가성 소다에 의해 침출되어 시약을 소모하고 용액 점도를 증가시킬 수 있다. 철 및 이들 원소는 또한 콜로이드를 생성할 수 있다. 이들 효과는 고체-액체 분리가 어려워지고 가성 소다 소비가 상당하게 증가하기 때문에 작업을 매우 어렵게 만든다.

[0006] 모나자이트를 위한 다른 최신 공정은 황산화로 지칭되는 고온 및 농축된 황산으로의 공격이며 이 공정은 많은 양의 농축 (96-98%) 황산 (화학량론적 양의 몇 배)을 희토류 농축물과 혼합하고, 동역학을 증가시키기 위해 혼합물을 약 200-250 ° C로 가열한다. 희토류 설페이트가 형성되고 이후에 물이 부가됨으로써 이를 용해시킨다. 희토류 설페이트는 나트륨 이중 설페이트로서 또는 옥살레이트로서 용액으로부터 제거된다. 이들은 가성 소다로 공격받아, HCl로 침출되는 하이드록사이드를 형성한다. HCl 용액은 보통 적절한 원소 분리를 위해 용매 추출을 사용한다. 철, 알루미늄 또는 알칼리 및 알칼리 토류 원소와 같은 높은 수준의 불순물은 산 소비를 늘리고 용액 정제를 더 어렵고 비용이 오르게 만들 것이다.

[0007] 바스트네사이트 추출을 위한 공정은 모나자이트 황산화와 매우 유사하다. 농축물은 Bayan-Obo 공정에서와 같이 고온의 황산으로, 또는 Mountain Pass 공정에서와 같이 염산 침출에 의한 하소로 공격처리할 수 있다. 황산화 방법을 이용하는 높은 불순도 모나자이트 농축물에서 보이는 동일한 문제가 여기서도 나타난다.

[0008] 이러한 이유로 인해, 최신 공정은 빈약한 광물 농도가 얻어지는 매장층에 적용될 수 없다. 높은 수준의 산 (또

는 가성) 소모적 원소는 널리 이용가능한 공정 중 하나의 사용을 매우 어렵게 만든다. 이런 문제를 저품위, 높은 불순물 희토류 광석으로 시도하여 우회하려는 몇 가지 방법이 개발되어 왔다.

[0009] 한 그러한 공개인, Renou & Tognet의 제FR2826667호는 물이 부가되는 추후 단계에서 용액 내 어떠한 철 없이도 용해될 희토류 설페이트를 얻기에 충분히 높은 수준의 1과 2의 비로 철과 황산을 함유하는 미세한 희토류 광석(100 μm 이하의 입자 크기)의 혼합물을 780 ° C 초과하지만 820 ° C 미만의 온도까지 1 내지 3 시간 동안 가열하는 것을 교시하는 특허 출원이다. 상기 발명은 높은 산 소비 (산 대 광석 비의 최대 2배) 및 매우 높은 온도의 요구로 인한 몇 가지 단점을 지닌다. 관여하는 메커니즘은 광석 내 모든 화학종을 설페이트로 (불순물 포함) 전환시키고 이를 높은 온도에서 불용성 옥사이드로 분해하여, SOx를 방출하는 것이다. 상기 발명은 부가되는 불순물의 양을 감소시키는데 기여하지만 여전히 높은 양의 황산을 부가해야 하며 형성된 일부 설페이트를 분해하기 위해 고온을 필요로 한다. 희토류 설페이트는 또한 일부 정도까지 분해될 수 있어, 전반적인 추출 속도를 감소시킨다. 상기 발명은 순수한 희토류 용액을 생성할 수 있지만 높은 산 소비를 고려하지 않는다.

[0010] Huang et al.에 의한 또다른 문서 (WO 2009/021389)는 광석 질량의 1 내지 2 배의 산 비를 갖는 산 및 광석 혼합물을 가열하는 것을 교시하며 231 내지 600 ° C가 용액 내 낮은 불순물을 가지는 높은 희토류 추출을 얻기에 충분하다. 상기 발명은 앞의 발명보다 훨씬 더 낮은 온도를 적용하지만, 유사한 결과를 가진다. 상기 발명은 철과 같은 일부 원소의 설페이트를 탈수화하기 위해 온도를 증가시키지만, 희토류 등의 다른 설페이트는 아직 탈수화되지 않는다. 이들 탈수화 화합물은 쉽게 용해되지 않으며, 따라서 본 발명자는 용해 단계 도중 조건을 제어함으로써 용액에 들어가는 불순물의 양을 줄일 수 있었다. 앞서 발명에서와 같이, 상기 발명은 요구되는 황산의 양을 감소시키지 못하며, 이미 형성된 철 설페이트를 용해시키지 않는 방법만을 이용한다.

[0011] 본 명세서에 제시된 발명은 최신 공정 및 이들 다른 두 발명과 다르다. 본 명세서는 소량의 황산을 부가함으로써 형성되는 알루미늄 및 철 설페이트를 이용하여 희토류 광물을 간접적으로 공격하는 공정을 제공하며 상기 황산 양은 상기 희토류 광물을 공격하기에 충분하다. 이러한 공정은 철 및 알루미늄의 안정한 화학종을 생성하며, 희토류를 용해성 화학종으로 유지시킨다. 그러므로, 이 공정은 희토류 광물을 황산이 아닌, 철 및 알루미늄 설페이트로 공격하는 간접적 침출 공정이다. 도 1은 어느 철도 저온에서 포스페이트로 전환되지 않으며 희토류 설페이트는 고온에서 불순물과 함께 분해되기 시작하므로, 앞서 논의된 발명 중 어느 것도 본 발명과 유사한 결과를 도출하지 못함을 나타낸다.

발명의 내용

[0012] 저품위 광석, 가령, 이에 제한되지 않지만, 모나자이트 매장층으로부터 희토류 원소를 회수하기 위한 방법이 본 개시에 제공된다. 물질은 적어도 하나의 희토류 원소 (이트륨 및 스칸듐 외에 란타넘, 세륨, 프레세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 및 루테튬) 및 적어도 하나의 철 또는 알루미늄을 포함해야 한다. 본 방법은 다음의 단계를 포함한다: (i) 광석 입자 크기를 요망되는 표적까지 감소시키는 단계, (ii) 상기 언급된 원소를 여전히 함유하는 농축물을 얻는 단계, (iii) 수득된 농축물 또는 필요한 경우 선광된 광석을 건조시키는 단계, (iv) 화학량론적 미만 양의 황산을 부가하여 철 및/또는 알루미늄의 설페이트를 얻는 단계, (v) 혼합물을 고온 작업으로 처리하는 단계, 여기서 철 및/또는 알루미늄 설페이트는 희토류 광물과 반응하여, 용해성 희토류 설페이트를 형성하고, (vi) 화합물을 선택적으로 용해시키기 위해 희토류 설페이트 및 불순물의 상기 혼합물을 물에 부가하는 단계 및 (vii) 희토류 분리를 위해 이용가능한 공지된 임의의 방법, 가령, 이에 제한되지 않지만, 용매 추출을 사용하는 단계.

도면의 간단한 설명

[0013] 도면에서:

도 1은 온도 및 시간의 함수로서 철 추출에 대한 온도 및 시간의 효과를 나타내는 그래프이며, 따라서 설페이트에서 포스페이트로 전환되는 철을 나타낸다.

도 2는 온도 및 시간의 함수로서 알루미늄 추출에 대한 온도 및 시간의 효과를 예시하는 그래프이며, 따라서 설페이트에서 포스페이트로 전환되는 알루미늄을 나타낸다.

도 3은 철(I) 설페이트 및 란타넘 포스페이트를 이용하는 란타넘 설페이트 및 철(I) 포스페이트의 형성의 Gibbs 자유 에너지를 예시하는 그래프이며;

도 4는 알루미늄 설페이트 및 란타넘 포스페이트를 이용하는 란타넘 설페이트 및알루미늄 포스페이트의 형성의

Gibbs 자유 에너지를 예시하는 그래프이며;

도 5는 본 개시의 한 구체예에 따라 저품위 광석으로부터 희토류 원소를 추출하기 위한 공정의 순서도이며;

도 6은 포스페이트 및 철 추출의 상관관계를 예시하는 그래프이다.

도 7은 포스페이트 및 알루미늄 추출의 상관관계를 예시하는 그래프이다.

도 8은 X-선 회절분석 사진으로, 저품위 광석을 제안된 발명으로 처리한 후에 철(I) 및 알루미늄 포스페이트의 형성을 나타낸다.

도 9는 사이클로사이저(cyclosizer) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 개시는 알루미늄 및 철 중 적어도 하나를 함유하는, 특히 적절한 광물 농도를 허용하지 않는 저품위 광석, 가령 모나자이트 매장층으로부터의 광석으로부터 희토류 원소를 회수하기 위한 공정에 관한 것이다.

[0015] 본 개시에 따르면, 저품위 희토류 광석은 화학량론 미만의 방식으로 부가된 황산으로 처리되고 희토류를 설페이트로서 함유하는 철 및 알루미늄-유리 용액을 생성하기 위해 높은 온도로 처리된다.

[0016] 하기에 더 자세히 논의되는 바와 같이, 저품위 광석은 먼저 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있는 크기 축소 단계로 보내진다. 이 단계의 목적은 희토류 광물을 유리시키는 것 및 광석을 추가적인 가공을 위한 적절한 크기로 만드는 것이다. 광석은 또한 철 및 알루미늄이 여전히 농축물에 존재하는 한 광석 품위를 높이기 위해 농축 단계, 가령 크기 분류 단계로 보내질 수 있다. 선광된 광석은 소량의 황산에 부가되어, 철(I) 및/또는 알루미늄 설페이트를 생성한다. 광석은 어떤 선광 기술이 사용되었는지에 따라 황산을 부가하기 전에 건조되어야 할 수 있다. 이러한 단계는 농축된 황산의 희석을 방지하기 위해 및 작업을 향상시키기 위해 필수적이다. 혼합물은 고온 작업으로 보내지고 여기서 희토류의 공급원에 따라 달라질 수 있는 철 및 알루미늄 불용성 및 안정한 화합물과 함께 희토류 설페이트가 형성된다. 하소된 것을 물에 부가하여 희토류를 선택적으로 용해시키고, 잔사 내에 철 및 알루미늄을 남긴다. 투명한 용액은 이후 당해 분야의 숙련가에게 공지된 희토류의 임의의 하류 공정으로 처리될 수 있다. 도 5는 제안된 공정을 예시한다.

[0017] 광물에서 광석을 추출한 후에, 광석은 크기 축소 작업을 거쳐야 한다. 크기 분류와 같지만 이에 제한되지 않는 농축 기술과 조합되어 당해 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 작업이 이 단계에서 사용될 수 있다. 최종 농축물 크기는 용해 단계 동안 적절한 혼합을 보장하기 위해 0.5 ㎜보다 더 작아야 한다.

[0018] 광석이 적절히 선별된 후에, 농축된 황산 (90-98%)이 화학량론 미만의 방식으로 여기에 부가된다. 희토류 원소, 염기 및 알칼리 금속을 설페이트로 전환하기 위해서는 충분한 산이 부가되어야 한다. 부분적으로 철 및 알루미늄을 설페이트로 전환하기 위해 약간의 산이 부가될 수 있지만, 20% 미만, 바람직하게는 5% 미만으로 부가될 수 있다. 이러한 단계는 황산화로서 공지되어 있다. 이러한 작업은 토련기와 같지만 이에 제한되지 않는 당해 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 장비에서 수행될 수 있다. 가열이 해롭지는 않지만 이 단계에서 가열이 필요하지 않다. 이 단계에서, 황산은 물질 내에 존재하는 주요 원소를 공격할 것이며, 이는 알루미늄 및 철을 하기 반응으로 기술되는 바와 같이 설페이트로 전환시킨다.

[0019] 본 개시는 알루미늄 및 철 중 적어도 하나를 함유하는, 특히 적절한 광물 농도를 허용하지 않는 저품위 광석, 가령 모나자이트 매장층으로부터의 광석으로부터 희토류 원소를 회수하기 위한 공정에 관한 것이다.

[0020] 본 개시에 따르면, 저품위 희토류 광석은 화학량론 미만의 방식으로 부가된 황산으로 처리되고 희토류를 설페이트로서 함유하는 철 및 알루미늄-유리 용액을 생성하기 위해 높은 온도로 처리된다.

[0021] 하기에 더 자세히 논의되는 바와 같이, 저품위 광석은 먼저 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있는 크기 축소 단계로 보내진다. 이 단계의 목적은 희토류 광물을 유리시키는 것 및 광석을 추가적인 가공을 위한 적절한 크기로 만드는 것이다. 광석은 또한 철 및 알루미늄이 여전히 농축물에 존재하는 한 광석 품위를 높이기 위해 농축 단계, 가령 크기 분류 단계로 보내질 수 있다. 선광된 광석은 소량의 황산에 부가되어, 철(I) 및/또는 알루미늄 설페이트를 생성한다. 광석은 어떤 선광 기술이 사용되었는지에 따라 황산을 부가하기 전에 건조되어야 할 수 있다. 이러한 단계는 농축된 황산의 희석을 방지하기 위해 및 작업을 향상시키기 위해 필수적이다. 혼합물은 고온 작업으로 보내지고 여기서 희토류의 공급원에 따라 달라질 수 있는 철 및 알루미늄 불용성 및 안정한 화합물과 함께 희토류 설페이트가 형성된다. 하소된 것을 물에 부가하여 희토류를 선택적으로 용해시키고, 잔사 내에 철 및 알루미늄을 남긴다. 투명한 용액은 이후 당해 분야의 숙련가에게 공지된 희토류의 임의의 하류 공정으로

처리될 수 있다. 도 5는 제안된 공정을 예시한다.

[0022] 광물에서 광석을 추출한 후에, 광석은 크기 축소 작업을 거쳐야 한다. 크기 분류와 같지만 이에 제한되지 않는 농축 기술과 조합되어 당해 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 작업이 이 단계에서 사용될 수 있다. 최종 농축물 크기는 용해 단계 동안 적절한 혼합을 보장하기 위해 0.5 ㎜보다 더 작아야 한다.

[0023] 광석이 적절히 선별된 후에, 농축된 황산 (90-98%)이 화학량론 미만의 방식으로 여기에 부가된다. 희토류 원소, 염기 및 알칼리 금속을 설페이트로 전환하기 위해서는 충분한 산이 부가되어야 한다. 부분적으로 철 및 알루미늄을 설페이트로 전환하기 위해 약간의 산이 부가될 수 있지만, 20% 미만, 바람직하게는 5% 미만으로 부가될 수 있다. 이러한 단계는 황산화로서 공지되어 있다. 이러한 작업은 토련기와 같지만 이에 제한되지 않는 당해 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 장비에서 수행될 수 있다. 가열이 해롭지는 않지만 이 단계에서 가열이 필요하지 않다. 이 단계에서, 황산은 물질 내에 존재하는 주요 원소를 공격할 것이며, 이는 알루미늄 및 철을 하기 반응으로 기술되는 바와 같이 설페이트로 전환시킨다.

[0024]
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad \text{(I)}$$
$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad \text{(II)}$$

[0025] 희토류 광석 및 알루미늄 및 철(I) 설페이트의 혼합물은 온도가 증가되고 혼합물이 적절한 고체-고체 접촉을 위한 운동이 유지되는 작업으로 보내진다. 당해 분야의 숙련가는 이 단계를 위해 회전 소각로와 같지만 이에 제한되지 않는 최적 장비를 선택할 수 있다. 혼합물은 620 ° C 내지 750 ° C, 바람직하게는 650 ° C 내지 720 ° C의 온도로 1 내지 8 시간, 바람직하게는 2 내지 4 시간 동안 유지되어야 한다. 그러한 조건에서, 철 및 알루미늄 설페이트는 안정한 화합물로 전환되어, 희토류 설페이트를 형성한다. 다음의 반응은 란타넘 포스페이트를 위해 제안된 것이지만 다른 희토류 화합물에도 적용될 수 있는 메커니즘을 나타낸다.

[0026]
$$LaPO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow La_2(SO_4)_3 + FePO_4 \quad \text{(III)}$$
$$LaPO_4 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow La_2(SO_4)_3 + AlPO_4 \quad \text{(IV)}$$

[0027] 이들 반응은 등식 III 및 IV 및 도 3 및 도 4에 대해 각각 하기 표로 나타낸 바와 같이 열역학적으로 호의적이다. 열역학 계산을 위해 HSC 6.0를 사용하였다.

[0028] 표 1 - 반응 III에 대한 열역학 계산

[0029]

T °C	델타H kcal	델타S cal/K	델타G kcal	K	Log(K)
0	-33.001	-4.410	-31.796	2.771E+025	25.443
200	-44.555	-35.390	-27.810	7.025E+012	12.847
400	-60.697	-63.671	-17.837	6.189E+005	5.792
600	-79.435	-87.987	-2.609	4.500E+000	0.653
800	-99.833	-108.996	17.137	3.234E-004	-3.490
1000	-121.550	-127.538	40.825	9.802E-008	-7.009

[0030] 표 2 - 반응 IV에 대한 열역학 계산

[0031]

T °C	델타H kcal	델타S cal/K	델타G kcal	K	Log(K)
0	-38.342	5.819	-39.932	8.959E+031	31.952
200	-40.329	1.016	-40.810	7.107E+018	18.852
400	-44.435	-6.206	-40.257	1.179E+013	13.071
600	-47.667	-10.503	-38.497	4.331E+009	9.637
800	-52.121	-15.061	-35.959	2.107E+007	7.324
1000	-58.831	-20.776	-32.379	3.620E+005	5.559

[0032] 비록 열역학은 반응이 저온에서 호의적임을 나타내지만, 실험은 특별히 620 ° C 미만의 온도에서 분해되지 않는 철에 있어서, 동역학이 중요한 역할을 함을 보여주었다. 도 1 및 도 2는 온도에 대한 동역학적 영향을

예시한다.

[0033] 소각로는 물에 쉽게 용해성인 희토류 설페이트를 생성하며, 철 및 알루미늄을 안정화하고, 주요 불순물은 보통 저품위 희토류 광석에서 포스페이트와 같은 불용성 화합물로서 발견된다. 도 6 및 도 7은 포스페이트 및 철/알루미늄 추출 사이의 상관관계를 나타내고 도 8은 소각로 생성물의 X-선 회절분석 및 철 포스페이트의 형성을 나타낸다.

[0034] 소각로 생성물은 당해 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 방식으로 냉각된다. 희토류 설페이트는 온도의 증가와 함께 용해성이 감소하므로 냉각이 필수적이다. 그러므로, 하소된 것의 냉각은 용해 도중 온도의 상승을 저해하고 상기 영향으로 인한 희토류의 손실 위험을 감소시킬 것이다. 용해 온도는 50 ° C 미만, 바람직하게는 25 ° C로 유지되어야 한다. 충분한 물이 소정의 온도에서 모든 희토류 원소를 용해시키기 위해 부가되어야 하며 이 사실은 광석 내 펄프의 온도 및 희토류의 품위 모두에 의존적이다. 1 내지 50% 고체, 바람직하게는 5 내지 20%를 갖는 펄프는 완전한 희토류 용해를 얻기 위해 충분하다.

[0035] 고체/액체 분리 후에 투명한 희토류 용액을 희토류 침전과 같지만 이에 제한되지 않는 당해 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 작업에 의해, 이후 도 5에 나타난 바와 같이 HCl 침출 및 용매 추출을 통해 하이드록사이드로서 얻을 수 있다.

[0036] 본 개시의 한 장점은 종래의 광물 농축에 적합하지 않은, 저품위 희토류 광석을 이용할 수 있다는 점이다. 이들 광석은 가성 분해 또는 황산화와 같은 종래의 희토류 추출 기술을 사용할 경우 너무 많은 산이 요구되며 최종 PLS가 너무 많은 불순물을 함유할 것이며 또한 이의 제거가 매우 비용이 높을 것이기 때문에 사용할 수 없다. 본 발명은 희토류 광물을 간접적으로 선택적으로 공격할 수 있어, 처리 및 최종 희토류 생성물의 수득이 간단한 투명한 용액을 제공하는 공정을 제안한다.

[0037] 하기의 실시예는 본 개시의 특정 구체예 및 양태를 예시할 목적으로 포함된다. 따라서, 이들 실시예는 어떠한 임의의 방식으로든 본 개시를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0038] 실험은 브라질 남동부에서 나온 광석의 샘플로 수행하였다. 초기 입자 크기 분포는 도 9에 나타나며 이후의 과립 크기 분포는 하기 표 3에 나타난다:

[0039]

과립 크기 분포

분류 (mm)	ETR	Rec ETR	누적 질량
< 2	2,75%	100,0%	100%
< 1	3,12%	77,9%	69%
< 0,85	3,23%	75,1%	64%
< 0,5	3,36%	72,3%	60%
< 0,3	3,57%	67,9%	53%
< 0,21	3,71%	64,5%	48%
< 0,15	3,84%	60,7%	44%
< 0,106	3,99%	55,7%	39%
< 0,075	4,06%	52,3%	36%
< 0,053	4,15%	48,9%	33%
< 0,045	4,23%	45,4%	30%

[0040] 볼 수 있는 바와 같이, 표 3은 샘플 선광의 불가능을 보여준다.

[0041] 표 4 및 5는 완전한 과립 크기 분포와 관련된다:

[0042] 표 4

과립 크기 분포														
분류 (mm)	Al2O3	Ba	CaO	Ce	Dy	Er	Eu	Fe2O3	Ho	K2O	La	LOI	Lu	MgO
< 2	4,6%	1,8%	2,7%	1,1%	0,01%	0,00%	0,01%	47%	0,002%	0,07%	0,69%	5,8%	0,00%	0,64%
< 1	5,3%	2,0%	2,8%	1,3%	0,01%	0,00%	0,01%	45%	0,002%	0,07%	0,79%	6,5%	0,00%	0,53%
< 0,85	5,4%	2,1%	2,8%	1,3%	0,01%	0,00%	0,01%	44%	0,002%	0,08%	0,82%	6,7%	0,00%	0,50%
< 0,5	5,5%	2,1%	2,8%	1,4%	0,01%	0,00%	0,01%	43%	0,002%	0,08%	0,85%	6,9%	0,00%	0,46%
< 0,3	5,8%	2,1%	2,8%	1,4%	0,01%	0,00%	0,01%	42%	0,002%	0,08%	0,90%	7,4%	0,00%	0,42%
< 0,21	6,0%	2,1%	2,8%	1,5%	0,01%	0,00%	0,01%	42%	0,002%	0,08%	0,93%	7,7%	0,00%	0,39%
< 0,15	6,1%	2,0%	2,7%	1,6%	0,01%	0,01%	0,01%	43%	0,002%	0,08%	0,96%	8,0%	0,00%	0,37%
< 0,106	6,3%	2,0%	2,6%	1,6%	0,01%	0,01%	0,01%	43%	0,002%	0,08%	0,99%	8,4%	0,00%	0,36%
< 0,075	6,5%	2,0%	2,5%	1,6%	0,01%	0,01%	0,01%	44%	0,002%	0,08%	1,00%	8,7%	0,00%	0,35%
< 0,053	6,7%	2,0%	2,4%	1,7%	0,02%	0,01%	0,01%	45%	0,002%	0,08%	1,01%	9,0%	0,00%	0,35%
< 0,045	6,8%	1,9%	2,4%	1,7%	0,02%	0,01%	0,01%	46%	0,002%	0,08%	1,02%	9,3%	0,00%	0,34%

[0043]

[0044] 표 5

과립 크기 분포														
분류 (mm)	MnO	Nb	Nd	P2O5	Pr	SiO2	Sm	Sr	Th	TiO2	Tm	U	V	Yb	Zr
< 2	0,81%	0,37%	0,35%	4,0%	0,11%	17%	0,04%	0,32%	0,06%	12,7%	0,000%	0,004%	0,044%	0,002%	0,20%
< 1	0,81%	0,43%	0,40%	4,6%	0,13%	17%	0,04%	0,35%	0,07%	12,3%	0,000%	0,004%	0,042%	0,003%	0,26%
< 0,85	0,79%	0,44%	0,41%	4,7%	0,13%	18%	0,04%	0,36%	0,07%	11,9%	0,001%	0,004%	0,041%	0,003%	0,27%
< 0,5	0,78%	0,45%	0,42%	4,8%	0,14%	18%	0,05%	0,37%	0,07%	11,5%	0,001%	0,004%	0,040%	0,003%	0,28%
< 0,3	0,75%	0,47%	0,45%	5,0%	0,14%	19%	0,05%	0,38%	0,08%	10,7%	0,001%	0,004%	0,037%	0,003%	0,29%
< 0,21	0,74%	0,47%	0,47%	5,1%	0,15%	19%	0,05%	0,39%	0,08%	10,2%	0,001%	0,004%	0,036%	0,003%	0,30%
< 0,15	0,73%	0,49%	0,48%	5,3%	0,16%	19%	0,05%	0,39%	0,08%	9,7%	0,001%	0,004%	0,035%	0,003%	0,32%
< 0,106	0,72%	0,49%	0,50%	5,4%	0,16%	18%	0,06%	0,40%	0,09%	9,0%	0,001%	0,004%	0,034%	0,003%	0,33%
< 0,075	0,71%	0,49%	0,51%	5,5%	0,16%	17%	0,06%	0,40%	0,09%	8,6%	0,001%	0,004%	0,033%	0,003%	0,34%
< 0,053	0,71%	0,50%	0,52%	5,6%	0,17%	16%	0,06%	0,41%	0,09%	8,1%	0,001%	0,004%	0,033%	0,003%	0,35%
< 0,045	0,70%	0,50%	0,53%	5,7%	0,17%	15%	0,06%	0,41%	0,09%	7,7%	0,001%	0,004%	0,033%	0,003%	0,36%

[0045]

[0046] 완전한 과립 크기 분포 표는 황산화 공정에서의 산 소모적 불순물 (Fe, Al, Mg, Ca) 및 알칼리 공정에서 가능한 가성 소모적 불순물 (Al e Si)을 보여준다.

[0047] 이러한 신규 청구된 기술을 적용하기 위해, 샘플이 100% 0.5 mm 미만이 될때까지 파쇄하였다. 다음 단계에서, 이를 120ºC에서 건조시켰다.

[0048] 더 나은 이해를 위해 하기의 정의를 가지는 R 변수를 생성하였다:

[0049] R = [(H2SO4 질량) / (ROM 질량)] x 1000

[0050] 800 그램의 건조한 광석을 금속 반응기에 배치하고, 천천히, 농축된 황산을 상기 반응물에 부가하였다. 농축된 황산을 천천히 부가하였고 침적물 또는 덩어리의 형성을 방지하기 위해 지속적으로 혼합하였다.

[0051] 다음 단계에서, 황산화된 물질을 지르코나이트 용기로 옮기고, 뚜껑을 닫아 가마에 배치하고 200° C/h의 가열 곡선을 따르게 했다.

[0052] 중요한 파라미터 가령 온도, 시간, 및 R 변수를 평가하였고 결과가 하기에 자세히 나타난다:

[0053] 실시예 01:

[0054] 온도를 변화시키고 일정한 체류 시간 및 R을 유지한다:

[0055]

희토류 추출 (%)		
Fe	Al	TR
39,6	55,3	80,4
38,5	57,8	82,1
0,3	7,9	82,4

[0056] 720° C에서는 추출에 대하여 눈에 띄는 향상이 없었지만; 철 및 알루미늄 불용성의 상당한 향상이 있었다.

[0057] 실시예 02:

[0058] 시간을 변화시키고 일정한 온도 및 R을 유지한다:

[0059]

희토류 추출 (%)		
Fe	Al	TR
35,8	59,8	83,1
38,7	58,1	83,8
12,2	21,9	81,3
26,7	53,6	87,7

[0060] 상기 표는 희토류 추출과 시간 사이에 연관성이 있음을 나타내지만, 철 및 알루미늄 고정화와 시간 사이에는 아무런 연관성이 없다.

[0061] 실시예 03:

[0062] R을 변화시키고 일정한 체류 시간 및 온도를 유지한다:

[0063]

희토류 추출 (%)		
Fe	Al	TR
39,6	55,3	80,4
49,3	55,8	85,3
38,5	57,8	82,1
35,8	59,8	83,1
12,2	21,9	81,3
0,4	5,5	72,6
0,3	7,9	82,4
7,7	25,3	88,5

[0064] 예상대로 R과 희토류 추출 사이에 강한 연관성이 존재한다.

[0065] 실시예 04:

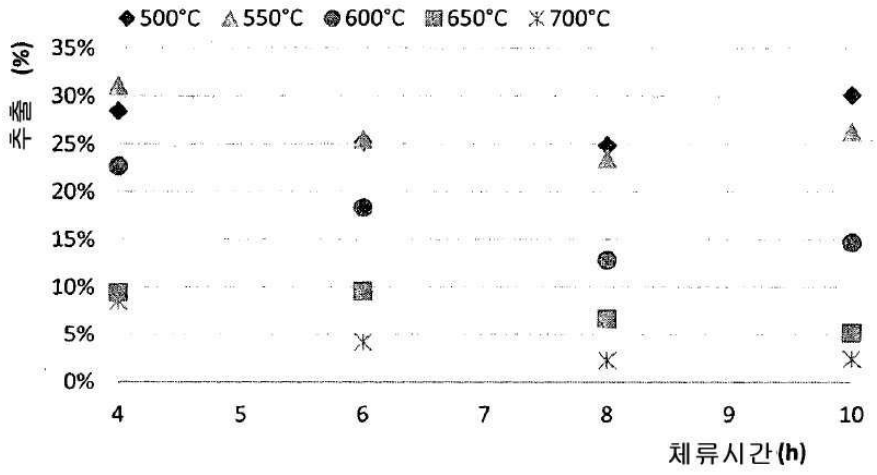
[0066] 모든 변수를 변화시킨다:

희토류 추출 (%)		
Fe	Al	TR
39,6	55,3	80,4
49,3	55,8	85,3
41,5	56,5	79,9
41,1	48,9	85,0
38,5	57,8	82,1
35,8	59,8	83,1
38,7	58,1	83,8
12,2	21,9	81,3
26,7	53,6	87,7
0,4	5,5	72,6
0,3	7,9	82,4
7,7	25,3	88,5
1,0	3,6	58,4
0,5	2,6	64,5
0,7	9,8	81,4

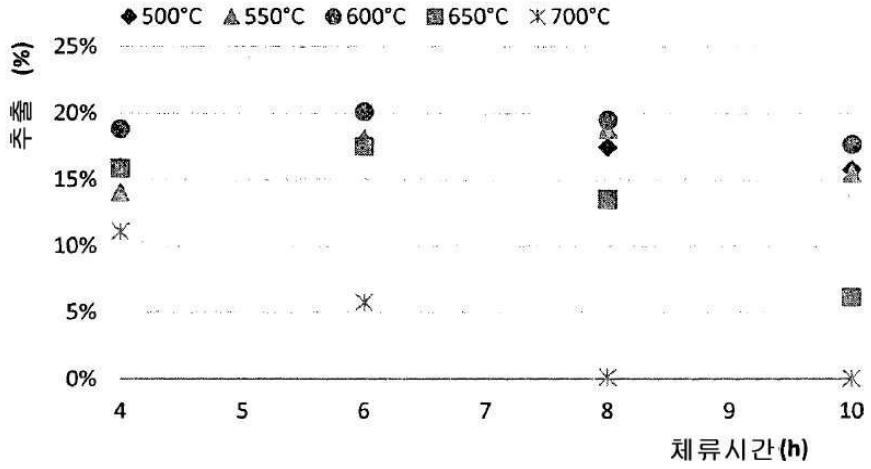
[0067]

도면

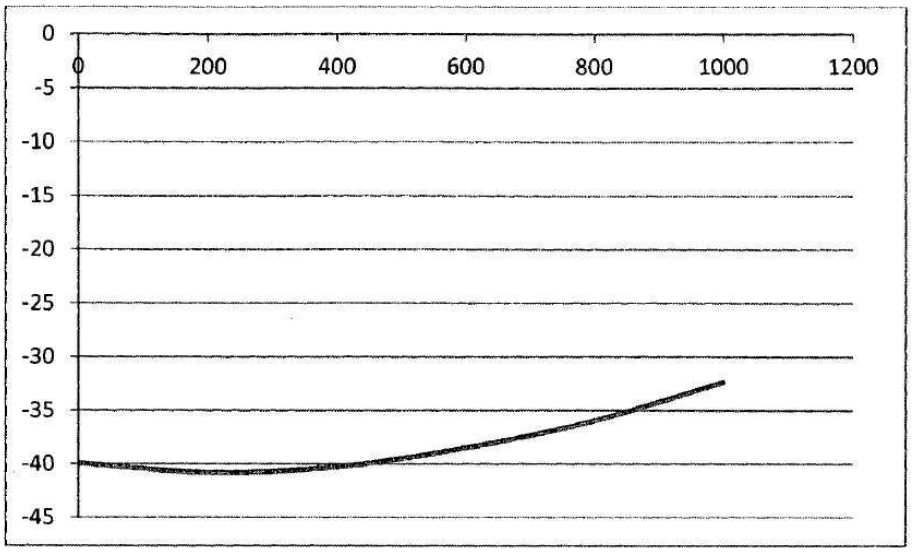
도면1



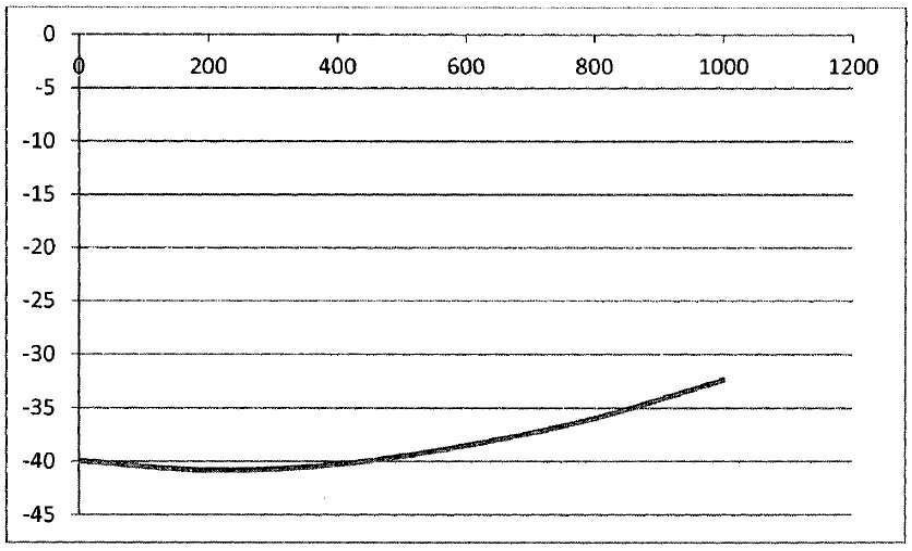
도면2


500°C
550°C
600°C
650°C
700°C
추출 (%)
25%
20%
15%
10%
5%
0%
4
5
6
7
8
9
10
체류시간(h)

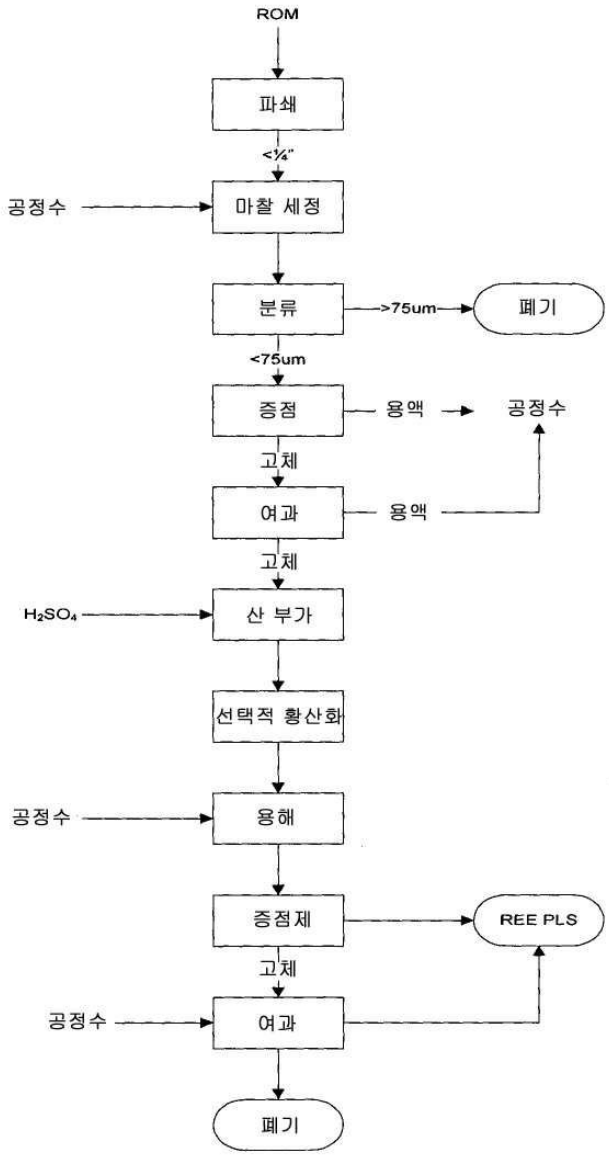
도면3


0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
-45
0
200
400
600
800
1000
1200

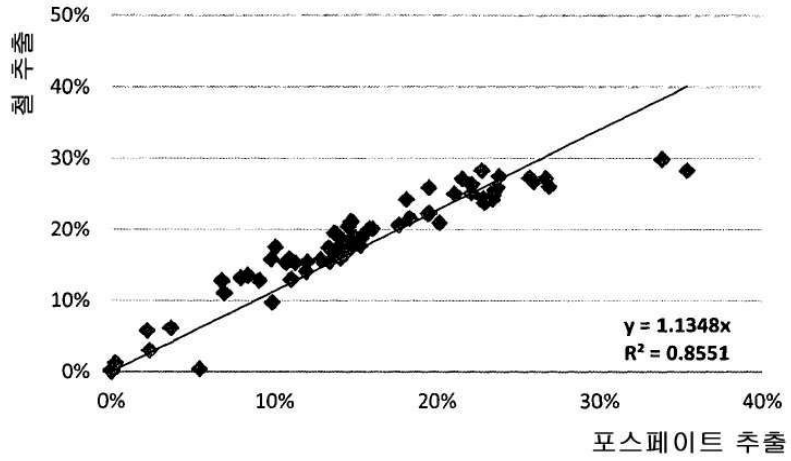
도면4


0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
-45
0
200
400
600
800
1000
1200

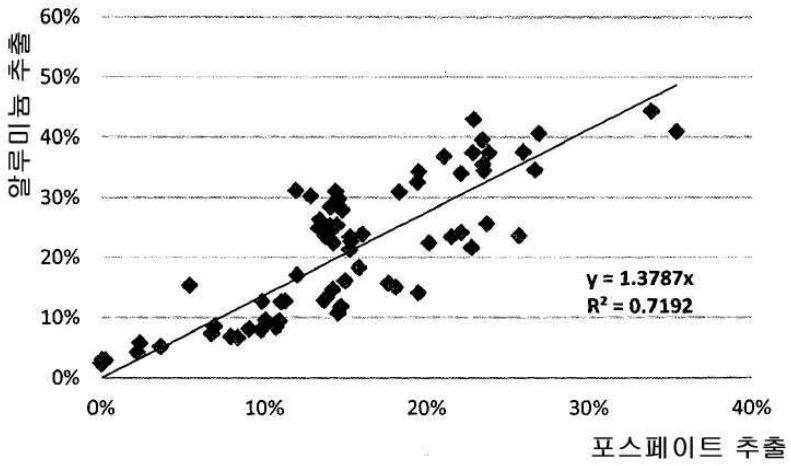
도면5


ROM
파쇄
<¼"
공정수
마찰 세정
분류
>75um
폐기
<75um
증점
용액
공정수
고체
여과
용액
고체
H₂SO₄
산 부가
선택적 황산화
공정수
용해
증점제
REE PLS
고체
공정수
여과
폐기

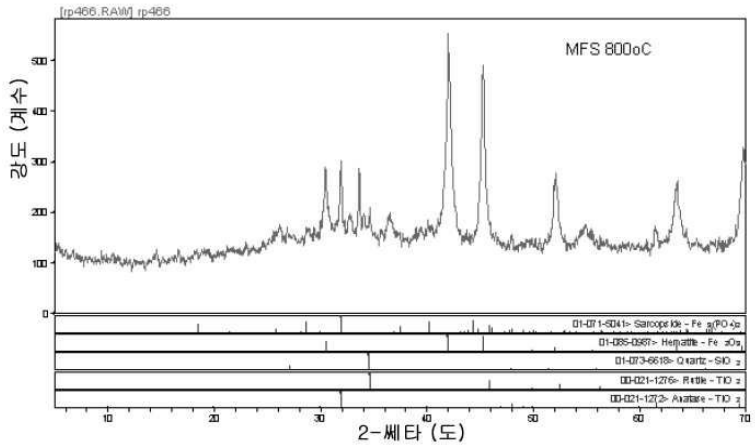
도면6


50%
40%
30%
20%
10%
0%
헬 추출
y = 1.1348x
R² = 0.8551
0%
10%
20%
30%
40%
포스페이트 추출

도면7


60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
알루미늄 추출
y = 1.3787x
R² = 0.7192
0%
10%
20%
30%
40%
포스페이트 추출

도면8


[rp466.RAW] rp466
MFS 800oC
강도 (계수)
2-세타 (도)

도면9

