

## NdFeB계 영구자석 산화배소 스크랩의 초산침출에 의한 네오디뮴 회수

\*尹虎成 · 金哲主 · 金俊秀

韓國地質資源研究院, 資源活用素材研究部

### Recovery of Neodymium from NdFeB Oxidation-Roasted Scrap by Acetic Acid Leaching

\*Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, and Joon-Soo Kim

*Division of Minerals Utilization and Materials, Korea*

*Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejon 305-350, Korea*

#### 요 약

본 연구는 NdFeB 영구자석 폐 스크랩 분말을 600°C에서 산화배소한 후, 초산을 사용한 약산침출을 수행하여 네오디뮴을 선택적으로 분리하고자 하였다. 산화배소된 스크랩 분말의 초산침출 결과, 네오디뮴의 침출율 90% 이상을 얻기 위한 조건은 반응온도 80°C, 반응시간 3시간 그리고 광액농도 35%이었다. 초산 침출용액으로부터 분별결정화에 의한 네오디뮴아세테이트 회수 시, 증발 후 여액의 네오디뮴 조성은 243 g/l 네오디뮴아세테이트의 초산에 대한 용해도(260 g/l)에 근접하는 것을 알 수 있으며, 침출용액으로부터 네오디뮴아세테이트 결정회수를 위한 최적 조건은 온도 100°C 이상에서 초기 침출용액 부피에 대하여 약 1/5 정도 농축하는 것이 적절하였다. 이 때 침출용액 대비 약 67.5%의 네오디뮴을 분리하였으며, 농축여액에 잔존하는 나머지 네오디뮴은 옥살산과 반응시켜 전량 회수할 수 있었다.

**주제어** : NdFeB 자석스크랩, 산화배소, 초산침출, 분별결정화, 네오디뮴아세테이트

#### Abstract

For the separation of neodymium from NdFeB permanent magnet scrap, the scrap was roasted for oxidizing, and leached with acetic acid followed by fractional crystallization for selective separation. From the analysis results of the leached solution, the optimum condition for the recovery of neodymium was found that leaching temperature, leaching time and pulp density are 80°C, 3 hours, and 35%, respectively. At this optimum condition, more than 90% of neodymium could be recovered. Concentration of neodymium in the concentrated solution by evaporation was 243 g/l, which was closed to the solubility (260 g/l) of neodymium acetate in acetic acid. The optimum condition for the recovery of neodymium acetate crystal from the leached solution was that the initial leaching solution was evaporated until the remaining volume was about 1/5 of the initial volume. At this condition, 67.5% of neodymium was recovered from the leached solution. The neodymium remaining in the concentrated solution was recovered by reacting it with oxalic acid.

**Key words** : NdFeB magnet scrap, oxidation-roasting, acetic acid leaching, fractional crystallization, neodymium acetate

#### 1. 서 론

NdFeB계 영구자석은 자동차의 cranking motor, 컴퓨

터, audio-visual components, 자력분리기, 군과 항공우주 시스템 그리고 기타 장비 등 크기와 무게가 줄어든 고자력 자석을 요하는 데에 광범위하게 사용되고 있다.<sup>1)</sup> NdFeB계 자석의 수요는 급증하여 지난 10년 간 세계 NdFeB계 자석 시장의 연평균 성장률이 자석 종류에 따

\* 2004년 9월 21일 접수, 2004년 12월 13일 수리

\* E-mail: hsyoon@kigam.re.kr

라 30~70%로서 영구자석 시장을 석권하고 있다. 따라서 NdFeB계 자석 수요증가로 스크랩 및 폐자석 발생량이 급증할 것으로 판단된다.

일반적으로 투입원료의 20~30%가 스크랩으로 발생되는데 스크랩에는 20~30%의 Nd가 함유되어 있으며, 미국의 경우 NdFeB계 자석으로부터 Nd 회수는 Nd 금속의 3대 원료공급원 중 하나일 정도로 대량 처리되고 있는 실정이다.<sup>2)</sup>

일반적으로 네오디뮴을 함유하고 있는 스크랩으로부터 네오디뮴을 분리 회수할 때는 산 침출법이 이용되는데,<sup>3,4)</sup> 스크랩을 배소하지 않고 침출하는 경우 낮은 황산농도에서 네오디뮴을 효율적으로 추출할 수 있지만 이 때 철의 추출율도 높기 때문에 이후의 분리공정이 복잡해진다. 또한 황산농도가 높은 경우에는 황산네오디뮴( $Nd_2(SO_4)_3$ )의 침전으로 분리도는 좋아지지만 산의 소모가 많은 단점이 있다.<sup>5)</sup> 이러한 방법의 대안으로 대두된 방법이 폐 스크랩의 산화배소 후, 산 침출을 수행하는 것이다. 그러나 산화배소 후 침출방법도 산화철의 일부가 산 용액에 침출되므로 네오디뮴과 철의 분리공정이 수반되어야 한다.<sup>6)</sup>

그러므로 철의 침출을 줄이기 위하여 대두된 방법이 알칼리로 네오디뮴을 산화시키고 약산을 이용하여 침출하는 방법이다.<sup>7)</sup> 즉 폐 스크랩을 수산화나트륨과 혼합한 후 분쇄를 하면, 네오디뮴은 수산화나트륨의 표면에 존재하는 물과 반응하여 산화네오디뮴과 수소 기체를 생성한다. 분쇄공정은 새로운 수산화나트륨의 표면을 제공하고, 연속하여 표면에서 산화반응이 일어난다. 이 반응에서 수산화나트륨은 반응에 직접적인 참가를 하지 않으며, 따라서 수산화나트륨의 소모는 발생하지 않는다. 이렇게 산화된 산화네오디뮴 함유 스크랩을 여과한 후 약산을 이용하여 침출시키면, 네오디뮴은 전량 침출되고 철은 일부만 침출되어 네오디뮴과 철의 분리회수 공정의 단순화를 이루는 공정이다. 그러나 이러한 방법은 강 알칼리인 수산화나트륨을 사용함으로써 조업의 악 조건을 초래하며, 공정의 복잡성 및 반응기 재질 선정 등 여러 문제를 갖고 있다.

그러므로 본 연구에서는 취급이 용이하고 간단한 산화배소 공정<sup>8)</sup>을 도입하여 NdFeB 자석 스크랩을 산화배소한 후 초산을 사용한 약산으로 침출시키고, 반응조건이 침출 및 네오디뮴 회수에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 및 장치

본 연구에서 사용한 출발물질은 한국 정밀전자부품

**Table 1.** Chemical composition of permanent magnet scrap powder.

| Sample                | Nd     | Fe     | B     |
|-----------------------|--------|--------|-------|
| Sintered Scrap Powder | 25.48% | 73.39% | 0.86% |

제조업분야에서 희토류 영구자석 관련 제품을 생산하고 있는 J사로부터 공급받은 네오디뮴 소결자석 스크랩으로서, Table 1은 ICP(Jobin-Yvon Model JY-38 Plus)를 이용한 시료의 성분분석을 나타내고 있는데, 철 73%, Nd 25% 그리고 B가 약 0.8%로 구성되어 있는 것을 알 수 있다.

산화배소에 사용한 노는 30cm(H)×30cm(W)×30cm(L)의 siliconit 발열체를 열원으로 사용한 muffle furnace로서, 온도는 PID. 조절기에 의하여 제어하였다. 산화배소된 스크랩의 초산 침출조는 내경  $\phi$  85 mm, 외경  $\phi$  90 mm, 높이 100 mm인 Pyrex 재질의 jacket이 장착된 반응기를 사용하였으며, 반응온도는 water bath를 이용하여 조절하였다. 그리고 고온 침출 시 용액의 증발 방지를 위하여 용축기를 반응기에 부착하였다. 초산침출용액의 증발에 의한 네오디뮴아세테이트 결정 생성 및 회수 실험은 감압 회전증발기(rotary evaporator)를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

네오디뮴 함유 스크랩 시료를 600°C에서 산화배소하여, 네오디뮴을 산화네오디뮴 형태로 전환시킨다. 산화배소된 스크랩을 초산에 침출시키면, 네오디뮴은 네오디뮴아세테이트로 전환되어 용해된다. 네오디뮴아세테이트가 용해되어 있는 용액을 증발시킴으로서 네오디뮴아세테이트 결정으로 회수된다. 이 때 산화철은 일부가 철아세테이트로 전환되면서 용해되어 있으나, 네오디뮴아세테이트에 비교하여 철아세테이트는 용해도가 아주 높기 때문에, 네오디뮴아세테이트 결정 회수 시 농축 용액에 용해되어 있으며, 따라서 네오디뮴과 철 성분을 분리할 수 있다.

산화배소된 스크랩의 초산침출 실험은 500 ml의 초산을 반응기에 주입한 후 일정량의 산화배소된 스크랩을 투입함으로써 수행되었다. 이 때 산화배소 스크랩의 광액농도와 침출온도를 실험 변수로 하여 이들이 네오디뮴의 침출에 미치는 영향을 고찰하였다. 초산침출 후 침출잔사를 여과하여 얻은 상등액에서 네오디뮴과 철 성분의 농도는 ICP(Jobin-Yvon Model JY-38 Plus)를 이용하여 측정하였으며, 이러한 결과로부터 각 실험조건

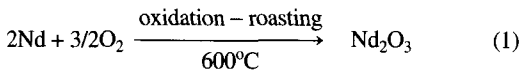
에 대한 Fe와 Nd의 침출율을 얻을 수 있었다. 초산침출용액 500 ml를 회전증발기에 투입하여, 감압상태 (750 mm Hg)에서 온도를 100-105°C로 유지하여 초산수용액을 증발시켰다. 일정한 초산수용액이 증발된 후, 회전증발기를 자연 냉각시키면 네오디뮴아세테이트 결정이 형성된다. 네오디뮴아세테이트 결정을 여과한 후 여액의 조성을 ICP 분석하여 증발조건에 따른 최적의 네오디뮴아세테이트 회수조건을 확립하고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

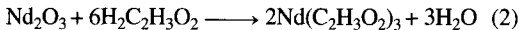
#### 3.1. NdFeB 산화 스크랩의 초산침출

산화배소된 스크랩의 침출에서 약산을 사용하는 이유는 스크랩 내에 함유되어 있는 산화네오디뮴만을 용해시키고, 산화철은 대부분 용해되지 않고 남아있게 하는 것이며, 따라서 산화철로부터 산화네오디뮴을 분리하는 것이다.

산화배소시 네오디뮴은 다음 반응식 (1)과 같이 산화네오디뮴 형태로 전환된다.



이와 같이 산화배소된 스크랩을 초산에 침출시키면, 아래 반응식 (2)와 같이 네오디뮴아세테이트로 전환되어 용액 내로 용해된다.



따라서 산화배소된 스크랩을 pK 4.7 정도의 초산에 침지시키면 산화네오디뮴은 용해되고 산화철은 용해되지 않는다. 따라서 산화배소된 스크랩을 초산에 침출시키면 침출물은 용해되지 않은 산화철 함유 침출잔사와 네오디뮴아세테이트( $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ) 그리고 일부 철아세테이트( $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COO})_3$ )를 함유하는 침출용액으로 구성된다. 일반적으로 상온에서 네오디뮴아세테이트는 260 g/l의 용해도를 가진다고 알려져 있다.<sup>7)</sup> 따라서 산화배소 스크랩의 초산침출 시, 이러한 네오디뮴아세테이트 용해도는 적당한 침출조건을 결정하는데 이용될 수 있다.

본 연구에서는 산화배소된 스크랩의 초산침출을 수행하기 전에, 산화네오디뮴에 대한 초산침출 거동을 고찰하였다. Fig. 1은 초산 500 ml에 순도 99.9% 산화네오디뮴 65 g을 투입하여 완전 용해시킬 때, 반응온도에 따른 침출시간을 나타내고 있다. 산화네오디뮴 65 g은

초산에 대한 네오디뮴아세테이트의 용해도 260 g/l에 대한 네오디뮴 함량의 약 95%에 해당되는 양이다. 이 결과로부터 산화네오디뮴을 용해도 범위 내에서 효과적으로 완전 용해시키기 위해서는 반응온도가 80°C 이상 되어야 함을 알 수 있었다.

Table 2는 600°C에서 산화배소된 소결자석 스크랩의 조성을 나타내고 있으며, 이 결과를 이용하여 초산에 대한 네오디뮴아세테이트의 용해도를 넘지 않는 범위에서 그리고 Fig. 1의 결과로부터 온도 80°C에서 산화배소 스크랩을 초산에 침출시켰다.

Fig. 2는 초산 500 ml에 산화배소 스크랩을 투입하여 80°C에서 3시간 동안 침출 시, 스크랩의 광액 농도에 따른 네오디뮴의 침출율을 나타내고 있는데, 광액 농도

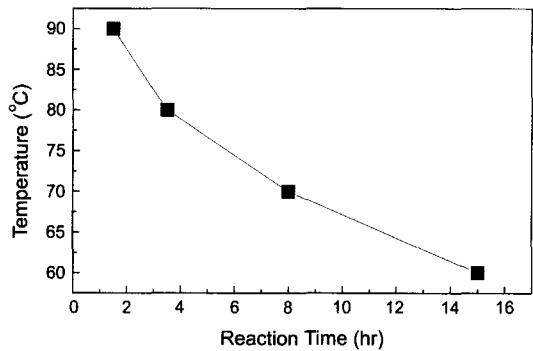


Fig. 1. Dissolution time of neodymium oxide in acetic acid with temperature.

Table 2. Chemical compositions of sintered scrap powder roasted at 600°C.

| Composition | Nd    | Fe    | B     |
|-------------|-------|-------|-------|
| Content (%) | 20.74 | 53.88 | 0.562 |

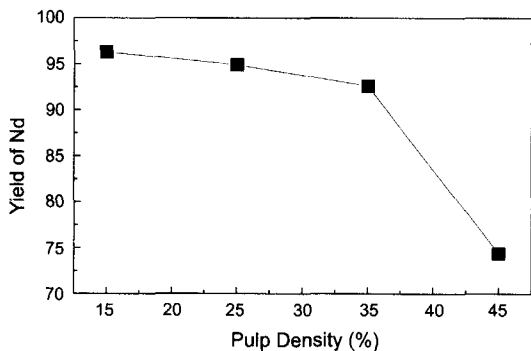


Fig. 2. Effect of scrap pulp density on the yield of neodymium.

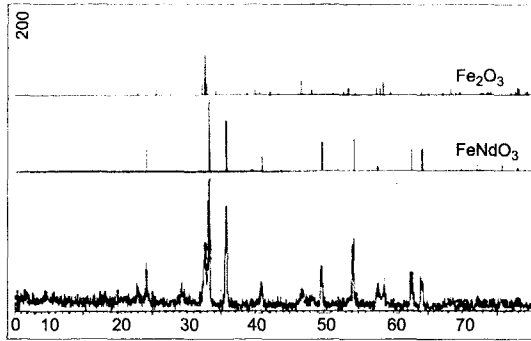


Fig. 3. XRD patterns of sintered magnet scrap oxidation-roasted.

Table 3. Chemical compositions of leached solution by acetic acid. (pulp density : 35%, temperature : 80°C, time : 3 hrs)

| Composition | Nd   | Fe   | B    |
|-------------|------|------|------|
| Content(%)  | 6.00 | 0.61 | 0.20 |

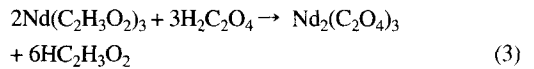
가 증가함에 따라 침출율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 본 연구조건에서 90% 이상의 네오디뮴 침출율을 얻기 위해서는 광액 농도가 35% 이하가 적절한 것을 알 수 있었다. 이론적으로는 광액농도 45%에서 스크랩 내 네오디뮴이 전량 초산에 침출되어야 하나, Fig. 2의 결과에 의하면 광액농도 45%에서 네오디뮴의 침출율은 74.4%이었다. Fig. 3은 산화배소된 소결(SP)자석 스크랩 분말을 XRD 회절분석한 결과를 나타내고 있는데, 산화배소된 스크랩은  $Fe_2O_3$ 와  $FeNdO_3$ 의 결정구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 침출율이 74.4%인 것으로 보아 순수한  $Nd_2O_3$ 가 초산에 침출될 때와 다른 침출거동을 보이는 것으로 사료된다.

Table 3은 침출조건이 광액농도 35%, 반응온도 80°C에서 3시간 초산침출 후, 여과된 상등액(500 ml,  $d=1.12$ )의 조성을 나타내고 있다. 이 결과로부터 침출용액 내 네오디뮴은 33.6 g으로서 초산침출시 투입되는 산화배소 스크랩분말 내 네오디뮴 함량 36.3 g 대비 액 92.6%의 침출율을 나타낸다. 또한 Fe는 3.42 g으로서, 초기 투입되는 산화배소 스크랩분말 내 철 함량 94.3 g에 대하여 약 3.6%의 침출율을 보이며, 따라서 산화배소된 스크랩을 초산침출시킬 때 약산에 의한 네오디뮴의 선택적 침출이 잘 이루어짐을 알 수 있었다.

### 3.2. 분별결정화에 의한 네오디뮴의 분리

앞에서 언급한 바와 같이 산화배소 스크랩의 초산침

출 후 여과된 침출용액은 네오디뮴아세테이트( $Nd(C_2H_3O_2)_3$ )와 초산에 대한 용해도가 제한이 없는 철아세테이트( $Fe_3(CH_3COO)_6(CH_3COO)_3$ )를 함유하고 있다. 네오디뮴아세테이트는 단순한 ionic salt인 반면에 철아세테이트는 complex salt이다.<sup>7)</sup> 이러한 결정구조의 기본적인 차이는 커다란 용해도 차이를 나타낸다. 그러므로 초산침출 용액으로부터 초산을 증발시켜 네오디뮴아세테이트 결정을 회수할 수 있으며, 농축용액에 잔존하는 네오디뮴은 다음 식과 같이 옥살산을 이용하여 회수할 수 있다.



전술한 Table 3으로부터 초산침출용액에 함유되어 있는 네오디뮴은 약 67.2 g/로서, 네오디뮴아세테이트로 환산하면 150 g/로서 초산에 대한 네오디뮴아세테이트 용해도 260 g/의 57.7% 정도이다. 본 연구에서는 이 침출용액을 출발물질로 회전증발기를 이용하여 초산수용액 증발에 의한 네오디뮴아세테이트 결정화 실험을 수행하였다.

본 연구의 목적은 결정화가 이루어진 네오디뮴아세테이트를 회수하는 것이기 때문에, 초산수용액 증발에 따른 농축여액의 부피변화에 따른 네오디뮴아세테이트 결정회수 시 가장 적절한 여액의 부피를 결정하고자 하였다. 여과에 의한 네오디뮴아세테이트 결정을 회수하고 난 후, 농축여액에는 일부 네오디뮴이 함유되어 있는데, 이러한 네오디뮴은 옥살산과 반응시켜 네오디뮴옥살레이트로 회수할 수 있었다.

Fig. 4는 본 연구에서 회수된 네오디뮴아세테이트를 X-선 회절분석한 결과를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면, 회수된 네오디뮴아세테이트의 결정구조는 참고피크와 일치하는 것을 알 수 있으며, 일부 불일치되는 피

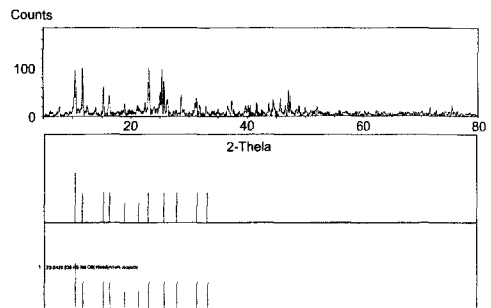


Fig. 4. XRD patterns of neodymium acetate obtained by evaporation.

**Table 4.** Chemical composition of concentrated solution after evaporation and filtration of neodymium acetate.

| Concentrated solution volume(ml) | Nd(%) | Fe(%) |
|----------------------------------|-------|-------|
| 250(d=1.122)                     | 9.73  | 1.18  |
| 150(d=1.127)                     | 9.67  | 1.94  |
| 100(d=1.129)                     | 9.66  | 2.96  |
| 50(d=1.131)                      | 9.65  | 4.15  |

크는 여과된 네오디뮴아세테이트의 표면에 붙어있는 철 등으로 사료된다.

Table 4는 회전증발기에서 초산수용액의 증발시킨 후 냉각시켜 네오디뮴아세테이트 결정용 여과한 농축여액의 부피변화에 따른 네오디뮴과 철의 조성을 나타내고 있다. 증발 후 농축액의 네오디뮴 함량은 농축액의 부피에 무관하게 약 109 g/l 정도이며, 네오디뮴아세테이트로 환산하면 약 243 g/l로서 초산에 대한 네오디뮴아세테이트 용해도 값에 근접하는 것을 알 수 있다. 철은 출발물질에 함유되어 있는 철의 함량(3.42 g)과 거의 같은 양(3.34 g)이 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 농축여액이 50 ml 일 때는 철의 함량(2.35 g)이 급격히 감소하는데, 이러한 이유는 50 ml로 농축되면 농축액의 점도가 매우 증가하며, 따라서 네오디뮴아세테이트 결정 여과 시, 여과가 제대로 이루어지지 않았기 때문이라 사료된다. 따라서 침출용액으로부터 네오디뮴아세테이트 결정 회수를 위해서는 온도 100°C 이상에서 감압하여 초기 침출용액 부피에 대하여 약 1/5 정도(100 ml) 농축하는 것이 적절하였다. 이 조건에서 농축액의 네오디뮴 함량은 표4로부터 10.9g이며, 따라서 네오디뮴아세테이트로 회수되는 네오디뮴의 회수율은 출발용액(네오디뮴 함량 33.6 g, Table 3 참조) 대비 67.5%였다. 미 회수되고 농축용액에 남아있는 네오디뮴은 옥살산과 반응시킴으로서 네오디뮴옥살레이트로 회수하였다. 옥살산은 희토류와의 선택성이 아주 뛰어나기 때문에 희토류를 금속 성분으로부터 분리할 때 널리 사용되는 방법이다. 따라서 농축된 용액에 옥살산 수용액을 첨가함으로써 미 회수된 네오디뮴을 네오디뮴옥살레이트로 전환, 침전시켜 회수할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구는 NdFeB 영구자석 폐 스크랩 분말을 600 °C에서 산화배소한 후, 초산을 사용한 약산침출을 수행하여 네오디뮴을 선택적으로 분리하였다. 산화배소된 스크랩 분말의 초산침출 결과, 네오디뮴의 침출을 90% 이상을 얻기 위한 조건은 반응온도 80°C, 반응시간 3 시간 그리고 광액농도 35%이었다. 이러한 조건에서 얻은 초산침출용액으로부터 분별 결정화에 의한 네오디뮴아세테이트 회수 시, 증발 후 여액의 네오디뮴 조성은 네오디뮴아세테이트의 초산에 대한 용해도 값에 근접하는 것을 알 수 있으며, 침출용액으로부터 네오디뮴아세테이트 결정회수를 위한 최적 조건은 온도 100°C 이상에서 감압하여 초기 침출용액 부피에 대하여 약 1/5 정도 농축하는 것이 적절하였다. 이 때 침출용액 대비 약 67.5%의 네오디뮴을 분리하였으며, 농축여액에 잔존하는 네오디뮴은 옥살산과 반응시켜 전량 회수할 수 있었다.

## 참고문헌

- Xu, Y., Chumbly L. S., and Laabs F. C., 2000: *Liquid metal extraction of Nd from NdFeB magnet scrap*, J. Mater. Res., **15**(11), pp. 2296-2304.
- 정원용, 정우상, 2000: 국내의 희토류 영구자석의 개발과 수급현황, 희토류광의 처리에 의한 고순도 소재원료 제조 기술 개발 심포지움 논문집, 한국자원연구소, pp. 88-104.
- Lyman, J. W., and Palmer, G. R., 1993: "Recycling of Rare Earths and Iron from NdFeB Magnet Scrap", High Temperature Materials and Processes, 11, pp. 175-187
- Xu Y., Chumbly, L. S., and Laabs, F. C., 2000: "Liquid metal extraction of Nd from NdFeB magnet scrap", J. Mater. Res., **15**(11), pp. 2296-2304
- Lee, J. C. et al., 1998 : *Extraction of Neodymium from Nd-Fe-B Magnet Scraps by Sulfuric Acid*, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **36**(6), pp. 967-972
- Yoon, H. S. et al., 2003: "Separation of neodymium from NdFeB permanent magnet scrap", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **12**(6), pp. 57-63
- Greenberg, B., 1994: "Neodymium Recovery Process", United State Patent, Pat. No. 5,362,459, Nov. 8.