

폐 영구자석 스크랩 황산침출용액으로부터 황산나트륨에 의한 희토류 원소 복염침전 거동 고찰

§윤호성* · 김철주* · 정경우* · 김지혜* · 이은지* · 유승준**

*한국지질자원연구원 광물자원연구본부, **서남대학교 생명화학공학과

Double Salt Precipitation Behavior of Rare Earth by Sodium Sulfate in Sulfuric Liquor of Waste Permanent Magnet Scrap

§Ho-Sung Yoon*, Chul-Joo Kim*, Kyeong Woo Chung*,
Ji-Hye Kim*, Eun-Ji Lee* and Seung-Joon Yoo**

*Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 124 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, Korea

**Department of Biomolecular and Chemical Engineering, Seonam University, 7-111 Pyeongchon-gil,
Songak, Asan 31556, Korea

요 약

본 연구에서는 희토류 황산수용액으로부터 희토류 원소를 철로부터 분리/회수하고자, 황산나트륨을 이용한 희토류 황산복염 침전 반응에 관하여 고찰하였다. 네오디뮴(Nd)은 황산나트륨과 결합하여 복염으로 침전이 용이하게 일어나는 반면에 디스프로슘(Dy)은 황산복염으로 침전되기 위해서 과량의 황산나트륨이 필요하였다. 또한 황산수용액에서 네오디뮴의 존재는 디스프로슘 황산복염 침전을 촉진시켜서 디스프로슘 황산복염 침전률을 증가시켰다. 본 연구에서 사용된 네오디뮴 함량 23.39 mg/ml, 디스프로슘 함량 8.67 mg/ml인 황산수용액으로부터 반응온도 60°C, 반응 3시간에서 황산나트륨을 7 당량 첨가하였을 때, 네오디뮴 복염 침전률은 99.7%, 디스프로슘 복염 침전률은 94.3%이었다. 또한 네오디뮴과 디스프로슘의 황산복염 침전특성을 이용한 두 원소의 분리 가능성을 고찰한 결과, 염화나트륨 첨가에 의한 염석효과가 디스프로슘 품위 증가에 중요한 역할을 하며 본 연구조건에서 최대 98.7% 품위의 디스프로슘을 얻을 수 있었다.

주제어 : 영구자석 스크랩, 침출, 네오디뮴, 디스프로슘, 황산복염 침전

Abstract

In this study, the precipitation of rare earth-sodium sulfate with sodium sulfate was conducted in order to separate rare earth from Fe in rare earth sulfate solution. Neodymium (Nd) was easily precipitated as Nd-sulfate salt with sodium sulfate, on the other hand, excessive sodium sulfate was needed for the precipitation of Dy-sulfate salt. Also neodymium not only promoted the precipitation of dysprosium sulfate salt but also increased recovery of dysprosium sulfate salt in sulfuric acid solution. At the condition of 60°C precipitation temperature, 3 h reaction time, 7 equivalents sodium sulfate, the recovery of neodymium and dysprosium sulfate salt was 99.7% and 94.3% respectively from the sulfuric acid solution containing Nd of 23.39 mg/ml and

· Received : June 25, 2017 · Revised : August 4, 2017 · Accepted : August 18, 2017

§ Corresponding Author : Ho-Sung Yoon (E-mail : hsyoon@kigam.re.kr)

Resources Recovery Research Center, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 124 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34132, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Dy of 8.67 mg/ml. Lastly, from the results of separation of Dy to Nd by the method of sulfate double salt, the effect of salting out with NaCl is important to increase the grade of Dy, and 98.7% of Dy grade could be obtained in this study.

Key words : permanent magnet, scrap, leaching, neodymium, dysprosium, sulfate double salt precipitation

1. 서 론

희토류는 다양한 특성 때문에 산업의 비타민으로서 첨단기술 산업에서 다양하게 이용되고 있으며, 우리나라의 희토류 수요는 전자, 자동차 등 첨단산업의 성장과 함께 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 최근 중국과 일본의 영유권 분쟁에서 비롯된 희토류 수출규제 사태에서 볼 수 있듯이 희토류는 일부 국가에 부존량이 편재되어 있기 때문에 국내 산업의 지속적인 발전을 위해서는 안정적인 공급방안의 확립이 필수적이라 할 수 있다. 이를 위하여 자원 빈국인 우리나라는 최근 해외자원 개발과 더불어 국내 폐자원의 재활용에 의한 원료소재 확보 노력이 급증하고 있는 추세이다.

NdFeB계 영구자석은 자동차의 크랭킹 모터(cranking motor), 컴퓨터, audio-visual components, 자력분리기, 군과 항공우주 시스템 그리고 기타 장비 등 크기와 무게가 줄어든 고효율 자석을 요하는 데에 광범위하게 사용되고 있다¹⁾. 따라서 희토류 원소들 중에서 네오디뮴(neodymium, Nd)은 NdFeB 영구자석의 주요 원료로서 관심이 집중되고 있는 희토류 원소이며, 디스프로슘(dysprosium, Dy)은 영구자석의 내열성을 향상시키기 위하여 첨가 된다²⁾. 특히 디스프로슘은 중국에서 수출금지 품목으로 선정되어 희소성이 증가되고 있는 희토류 원소이다. 그러나 현재 국내에서는 영구자석이 포함되어 있는 모터를 고철로서 처분하고 있어 희토류 자원의 손실이 심각하다. 따라서 고가자원인 NdFeB계 폐 영구자석의 순환활용은 국내 희토류 자원의 중요성 및 희귀성을 감안할 때 매우 귀중한 2차 자원으로서 이에 대한 순환활용 기술개발이 시급한 실정이다³⁾. 그러므로 본 연구는 폐 영구자석 재활용 기술개발의 일환으로 진행되었으며, NdFeB계 영구자석 스크랩을 산화배소하여 황산침출을 거친 침출용액에 용해되어 있는 네오디뮴과 디스프로슘을 철 성분과 분리하여 회수하고자 하였다.

수용액에 용해되어 있는 금속원소들의 종류에 따라 수산화물 형태로 침전되는 수용액의 pH 영역은 다르다. 따라서 이러한 금속 원소들의 수산화물 침전 특성을 이용하여 금속 원소들이 용해되어 있는 수용액의 산도

(pH)를 조절함으로써 각각의 금속원소들을 분리할 수 있다⁴⁾. 이와 같은 산도조절 법은 설비가 간단하고 조업이 간편하여 금속원소들을 분리/회수하는데 널리 이용되고 있다. 그러나 본 연구에서 침출물질로 사용된 침출용액은 강산이며, 이러한 침출용액의 pH를 올리기 위해서는 강알칼리인 수산화나트륨을 사용해야 하는데, 침출용액에 수산화나트륨을 첨가하면 산성조건에서 희토류가 황산복염 형태로 침전이 일어나기 때문에 철 성분과 분리시키기 어렵다. 또한 약알칼리인 암모니아수는 투입량이 너무 많아 공정적용에 어려움이 따른다.

그러므로 본 연구에서는 황산나트륨을 침출용액에 첨가하여 네오디뮴과 디스프로슘을 황산복염으로 침전시켜 철 성분과 분리함에 있어서, 경희토류인 네오디뮴과 중희토류인 디스프로슘의 황산복염 침전거동을 고찰하여 최적의 희토류/비희토류 분리회수 조건을 확립하고자 하였으며, 또한 네오디뮴과 디스프로슘 황산복염 용해도 특성을 이용한 두 원소의 분리 가능성을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 연구에서는 국내 희토류 영구자석 생산업체에서 공급받은 영구자석 스크랩을 출발원료로 사용하였다. 영구자석 스크랩 분말을 직접 황산으로 침출하면, 목적원소인 Nd, Dy 뿐만 아니라 Fe도 다량 침출된다. 따라서 본 연구에서는 철 성분의 침출을 최소화시키기 위하여 영구자석 스크랩을 산화배소 하였는데, 산화배소에 사용한 로는 30 cm(H) × 30 cm(W) × 30 cm(L)의 siliconit 발열체를 열원으로 사용한 머플로(muffle furnace)로서, 온도는 P.I.D. 조절기에 의하여 제어하였다. 산화배소는 영구자석 스크랩 분말을 600°C에서 5시간 동안 진행하였으며, 30분마다 전기로를 열어서 공기를 순환시켰다³⁾.

Table 1은 ICP-AES(Thermo Fisher Scientific, iCAP 6000 SERIES)를 이용하여 분석한 영구자석 스크랩 산화배소 산물의 조성을 나타내고 있으며, 이상과 같은 영구자석 스크랩 산화배소 분말을 황산침출 하였는데, 침출조건은 2.5 M 황산수용액, 광액농도 15%, 침출온도

Table 1. The composition of oxidized permanent magnet scrap

Component	Nd	Dy	Fe
Content(%)	14.0	5.27	53.3

Table 2. The composition of sulfuric acid leaching solution for oxidized permanent scrap

Component	Nd	Dy	Fe
Content(mg/ml)	23.39	8.67	46.8

60°C, 침출시간 3시간 이었다³⁾.

Table 2는 상기와 같은 조건에서 얻은 침출용액의 조성을 나타내고 있으며, 침출률은 각각 네오디뮴은 97.5%, 디스프로슘은 96.2% 그리고 철은 51.3%이었다.

2.2. 침출용액으로부터 희토류 원소 분리실험

본 연구에서는 Table 2의 조성을 갖는 황산침출 수용액으로부터 황산나트륨을 이용한 네오디뮴과 디스프로슘의 황산복염 침전거동을 고찰하였다.

희토류 황산복염 침전 실험장치는 다음과 같다. 즉 온도조절기가 장착된 핫 플레이트를 이용하여 침전반응 온도를 조절하였으며, 침전반응은 응축기가 장착된 침전반응조(500 ml)를 사용하였다. 황산침출 수용액(200 ml)이 원하는 온도에 도달하였을 때, 적정량의 황산나트륨(삼친화학, 순도 98.5% 무수황산나트륨)을 투입하였다. 황산나트륨 투입과 동시에 희토류 황산복염 침전반응이 일어나며, 이 때 황산나트륨 투입량, 반응온도 및 시간을 변화시키면서 희토류 황산복염 침전 실험을 수행하였다. 희토류-나트륨 황산복염 침전반응 후, 복염 침전물 여과여액의 희토류 성분을 ICP-AES로 분석하여 황산복염 침전률을 구하였다.

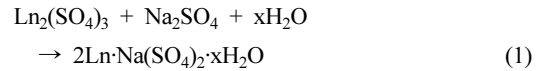
3. 결과 및 고찰

3.1. 네오디뮴과 디스프로슘의 황산복염 침전특성

본 연구에서는 영구자석 스크랩 산화배소 분말을 황산수용액으로 침출시켜 얻은 희토류(Nd, Dy) 침출용액으로부터 희토류 원소들을 선택적으로 분리하고자 하였다. 일반적으로 3가의 희토류 원소들은 황산매질에서 황산나트륨과 반응하여 희토류-나트륨 황산복염 [Re·Na(SO₄)₂]를 형성하면서 침전된다. 이러한 방법은 기타 금속 원소들로부터 희토류 원소들을 분리하는 방법으로서, 공

정이 간단하며 회수된 희토류의 회수율과 품위가 높은 장점을 가지고 있다⁵⁾.

황산나트륨과 황산희토류(Nd, Dy)의 복염침전반응식은 다음과 같다⁶⁾:



여기서 Ln은 네오디뮴(Nd)과 디스프로슘(Dy)을 나타낸다. 이러한 황산복염 침전반응은 황산나트륨 첨가량, 반응온도 그리고 반응시간에 영향을 받을 것으로 사료되어, 이들을 반응변수로 선정하여 네오디뮴과 디스프로슘의 황산복염 침전거동을 고찰하였다.

본 연구에 앞서 수행된 기초 실험에서 네오디뮴 함량이 27 mg/ml, 디스프로슘 함량이 5.9 mg/ml인 황산침출 수용액의 복염침전 실험결과 황산나트륨 첨가량 3.5 당량, 반응온도 60°C에서 3시간 침전하여 얻은 네오디뮴 황산복염 회수율은 97.3%, 디스프로슘 황산복염 회수율은 97.2%이었다⁷⁾. Fig. 1과 Fig. 2는 황산첨가량 3.5 당량에서 복염 침전반응이 일어나는 동안에 침전온도 및 시간에 대한 복염 여과여액의 네오디뮴과 디스프로슘 조성을 보여주고 있다. 네오디뮴의 경우에, 반응온도

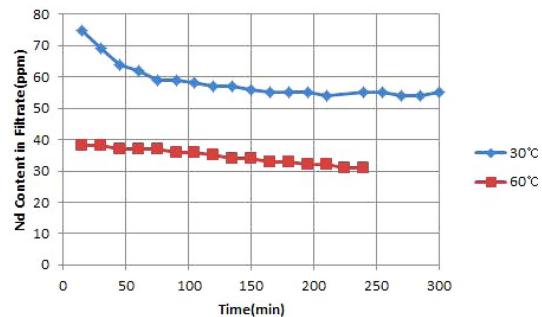


Fig. 1. Nd content in filtrate with precipitation time.

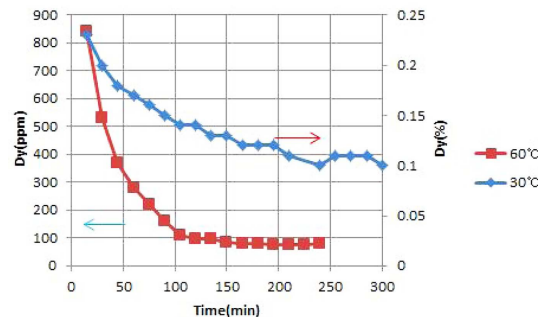


Fig. 2. Dy content in filtrate with precipitation time.

30°C에서는 침전반응 6시간 후에 복염 여과여액의 네오디뮴 조성이 55 µg/ml이었다. 그러나 반응온도 60°C에서는 복염 여과여액의 네오디뮴 조성이 반응시작 15분 후에 38 µg/ml 그리고 반응 4시간 후에 31 µg/ml으로서 반응 1시간이 지나면 침전반응이 거의 이루어짐을 알 수 있다. 따라서 침전반응온도가 복염침전에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 디스프로슘의 경우에는 반응온도 30°C에서 3시간이 경과한 후에도 여액의 디스프로슘 조성이 약간 감소하고 있으며, 반응온도 60°C에서는 180분 후에 79 µg/ml 그리고 210분에 77 µg/ml으로 반응시간 3시간 이상에서는 약간의 감소는 있어도 큰 변화가 없었다. 그러므로 희토류 황산복염 침전반응 변수 중 반응시간은 3시간으로 고정하여 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 Table 2에 나타낸 영구자석 스크랩 산화배소 분말 황산침출용액으로부터 황산복염 침전에 의한 네오디뮴과 디스프로슘 복염회수 실험을 수행하기 전에, 두 원소가 단일 성분으로 황산수용액에 존재할 때 이들 원소들의 황산복염 침전특성을 먼저 고찰하였다.

첫째로 네오디뮴이 용해되어 있는 황산수용액에서 황산나트륨 첨가에 의한 네오디뮴-나트륨 황산복염 침전 거동을 고찰하였다. 네오디뮴 황산수용액은 산화네오디뮴을 황산에 용해시켜 제조하였으며, 황산수용액의 네오디뮴 함량은 20.58 mg/ml이었다. Fig. 3은 네오디뮴

Table 3. Chemical compositions of neodymium sodium sulfate

Component	Nd	Pr	Na	SO ₄
Content(%)	35.0	3.0	6.1	50.2

이 용해되어 있는 황산수용액에 황산나트륨을 첨가하여 침전된 침전물의 XRD 분석결과를 나타내고 있는데, 결정수가 하나 붙어 있는 Nd·Na(SO₄)₂·H₂O 결정구조를 가지고 있으며, 성분분석 결과를 Table 3에 나타내었는데 네오디뮴(Pr 포함)과 나트륨의 분지량이 화학식과 같이 화학양론적으로 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 네오디뮴 황산수용액으로부터 황산나트륨 첨가량 및 반응온도에 따른 네오디뮴 황산복염 침전률을 나타내고 있으며, 반응시간은 3시간 이었다. 이 결과에 의하면, 황산나트륨 첨가량 그리고 반응온도가 증가함에 따라 네오디뮴 황산복염 침전률이 증가하나, 반응온도 40°C 이상 그리고 황산나트륨 첨가량 1.5 당량 이상에서는 증가폭이 크지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 M. Kul 연구진이 보고한 황산나트륨과 반응온도의 영향과 일치하는 결과를 보여주고 있다⁸⁾. 즉 M. Kul 연구진 결과에서는 1~3당량의 황산나트륨 첨가량 변화에서 1.25 당량 이상에서의 복염회수율 증가 폭은 감소한다고 보고하였으며, 50°C를 기준으로 이 보다 낮

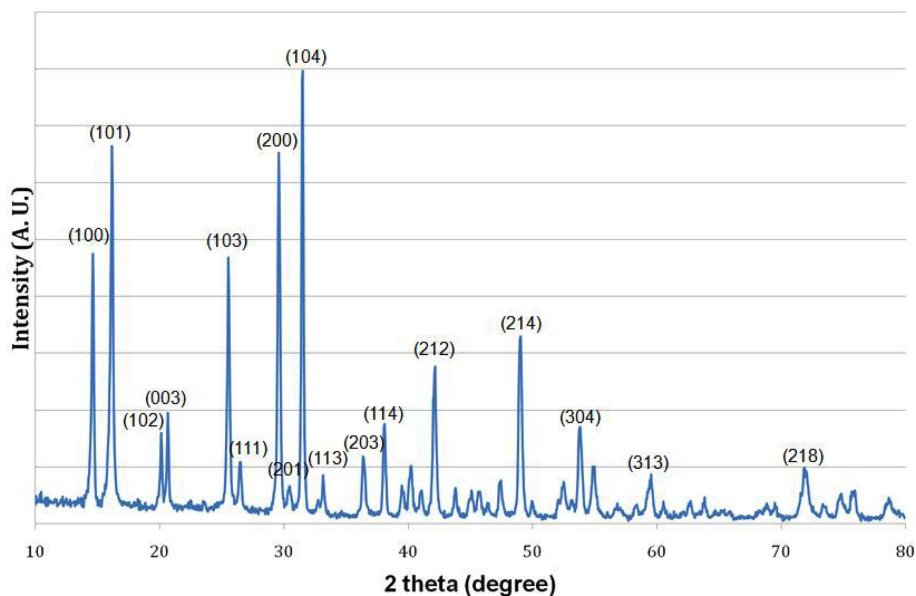


Fig. 3. XRD patterns of Nd double salts precipitates.

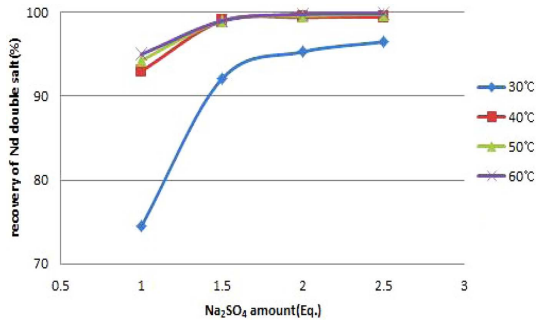


Fig. 4. Recovery of Nd sulfate salt with sodium sulfate.

을 경우 복염침전률이 감소하고, 높을 경우에는 큰 영향을 미치지 않는다는 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 그리고 반응온도가 증가함에 따라 네오디뮴 복염침전률이 약간 증가하는 것은 희토류 복염의 용해도가 온도증가에 따라 약하게 감소하기 때문이다⁹⁾. 본 연구결과로부터 반응온도 40°C 이상, 황산나트륨 첨가량 1.5 당량에서 99% 이상의 네오디뮴 복염침전률을 얻을 수 있었으며, 이 결과는 이전에 발표한 논문의 결과와도 유사한 것을 알 수 있다³⁾.

Fig. 5는 디스프로슘만 용해되어 있는 황산수용액으로부터 황산나트륨에 의한 디스프로슘 복염침전률 변화를 나타내고 있는데, 디스프로슘 함량은 7.42 mg/ml이었으며, 침전조건은 반응온도 60°C, 반응시간은 3시간이었다. 이 결과에 의하면, 황산나트륨 첨가량 20당량에 도달할 때까지 디스프로슘 황산복염 침전률은 1.13%로서, 황산복염으로의 침전이 아주 미미한 것을 알 수 있다. 황산나트륨 첨가량 40당량에서 Dy 복염침전률은 58.2%, 그리고 50당량에서 75.6%이었다. 따라서 네오디뮴과 비교하여, 황산수용액에서 디스프로슘의 황산복염 침전이 일어나기 위해서는 아주 과량의 황

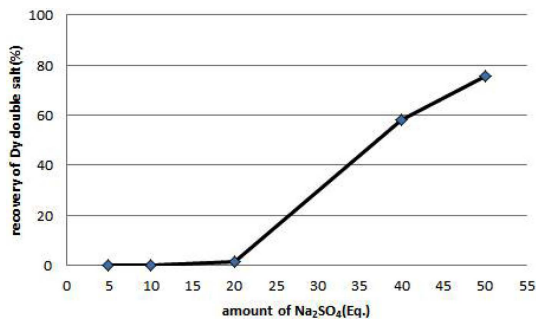


Fig. 5. Recovery of Dy sulfate salt with sodium sulfate.

산나트륨이 필요한 것을 알 수 있다.

즉 희토류-나트륨 황산복염은 산 수용액에서 용해되는 성질이 있으며¹⁰⁾, 세륨그룹(La, Ce, Pr, Nd, Sm), 터븀그룹(Eu, Gd, Tb, Dy) 그리고 이트륨그룹(Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)으로 원자번호가 증가할수록 또는 원자량이 증가할수록 황산복염의 용해도가 증가하는 경향을 나타내기 때문에¹¹⁾ 복염침전률이 감소한다. 그러므로 복염침전률을 높이기 위해서는 과량의 황산나트륨 첨가에 의한 공통이온 효과를 통하여 침전을 촉진시켜야 하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 7.42 mg/ml의 디스프로슘이 용해되어 있는 황산수용액에 소량의 네오디뮴 수용액(10 ~ 40 ml, 20.5 mg/ml)을 첨가한 후, 황산나트륨 첨가에 의한 디스프로슘 복염침전률을 나타내고 있다. 이 결과에 의하면, 디스프로슘만 용해되어 있는 황산수용액에 황산나트륨을 20당량 첨가했을 때 디스프로슘 복염침전률은 1.13%이었지만, 같은 디스프로슘 함유 황산수용액에 네오디뮴을 소량(0.205 ~ 0.82 g, Dy 대비 Nd는 13.7% ~ 55%) 첨가하였을 때 디스프로슘 복염침전률은 30 ~ 44% 대로 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 디스프로슘만 용해되어 있을 때 황산나트륨 첨가량 40당량에서의 복염침전률 58.2%는 네오디뮴 소량 첨가에 의하여 77 ~ 80%로 복염침전률이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 황산수용액에서 소량의 네오디뮴 존재는 디스프로슘의 황산복염 침전을 촉진시키는데, 이러한 이유는 비교적 쉽게 침전되는 네오디뮴 황산복염 침전물에 의한 공침효과 때문에 디스프로슘 복염침전률이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 수용액에 존재하는 네오디뮴 함량 증가에 따라 디스프로슘 복염침전률이 증가되는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 위에서 설명한 것과 일치하는 결과를 보여주고 있다. 즉 Table 2와 같이 네오디뮴 함량이 많은

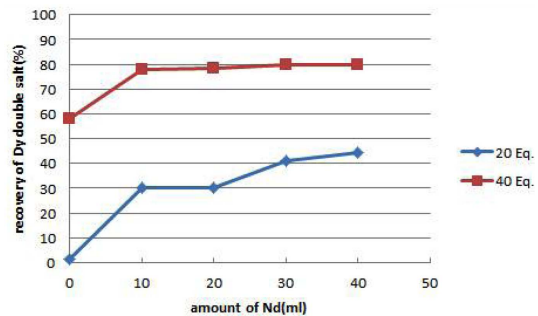


Fig. 6. Recovery of Dy double salt with Nd amount.

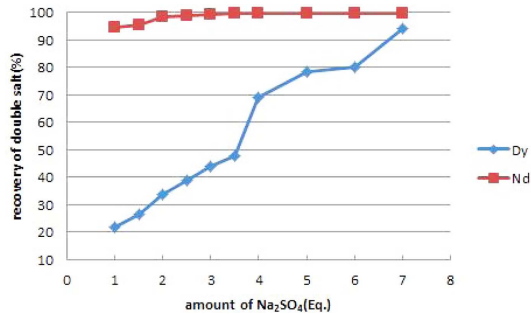


Fig. 7. Recovery of Nd and Dy double salt with sodium sulfate.

황산침출 수용액에서 황산나트륨 첨가량 증가에 따라 네오디뮴과 디스프로슘의 복염침전률은 증가하였는데, 황산나트륨 첨가량 3.5당량에서 네오디뮴 복염침전률은 99.6%, 디스프로슘 복염침전률은 48%이었다. 그리고 황산나트륨 첨가량 7당량에서 99.7%의 네오디뮴 복염침전률 그리고 94.3%의 디스프로슘 복염침전률을 얻을 수 있었다. 이와 같이 황산나트륨 첨가량에 따라 디스프로슘 복염침전률이 크게 증가하는 이유는 황산수용액에 존재하는 네오디뮴 함량이 크기 때문이다.

앞에서 언급한 바와 같이 이전의 연구결과에 의하면⁷⁾, 황산수용액에서 황산나트륨에 의한 복염침전으로 희토류를 비 희토류 성분(Fe)과 분리하여 99% 이상 회수하는 조건은 희토류 함량 대비 황산나트륨 첨가량이 3.5당량 이하였는데, 이러한 이유는 네오디뮴 대비 디스프로슘 함량이 비교적 적었기 때문이다.

그러나 본 연구에서 사용한 영구자석 스크랩의 디스프로슘 함량은 네오디뮴 함량의 37% 정도로서 매우 많다. 그러므로 황산수용액에 용해되어 있는 디스프로슘을 황산복염으로 침전시키기 위해서는 투입되는 황산나트륨 첨가량도 크게 증가하는 것으로 사료된다.

3.2. 황산 복염침전에 의한 Nd/Dy 분리거동 고찰

최근 수요가 급증하고 있는 고기능 영구자석은 고온의 구동환경에서도 보자력이 유지되도록 디스프로슘, 터븀 등의 원소가 첨가되며, 그 함량이 4~7% 정도이다.^{12,13)} 따라서 네오디뮴과 디스프로슘을 함유한 황산복염으로부터 고순도 네오디뮴 및 디스프로슘을 회수하기 위해서는 수산화물 전환-염산용해 및 용매추출 공정을 거치게 되는데, 네오디뮴 대비 디스프로슘 함량이 적을 경우에는 추출제 농도 및 추출단수 저감 등을 통하여 용매추출 공정효율을 향상시킬 수 있다. 그러므로 본

연구에서는 앞 절에서 언급한 네오디뮴과 디스프로슘 황산복염의 용해도 차이와 황산복염 침전반응 차이를 이용하여 네오디뮴과 디스프로슘의 분리 가능성을 고찰하였다.

Fig. 7에 따르면, 반응온도 60°C, 침전 3시간에서 황산나트륨 첨가량이 증가함에 따라 네오디뮴, 디스프로슘 모두 복염침전률이 증가하였으며, 황산나트륨 첨가량 2당량에서 디스프로슘 복염침전률은 98.3%, 디스프로슘 복염침전률은 33.9%이었다. 이후 황산나트륨 첨가량 증가에 따라 네오디뮴 복염침전률 변화는 크지 않지만, 디스프로슘 복염침전률은 급격히 증가하였다. 그러므로 네오디뮴과 디스프로슘을 분리하기 위해서, 황산나트륨 첨가량을 1~2당량으로 하면서 반응온도, 침전시간 등을 조절하였다.

Fig. 8은 침전 3시간에서 반응온도(30~70°C)와 황산나트륨 첨가량을 변화시키면서 얻은 네오디뮴과 디스프로슘 복염침전률을 보여주고 있는데, 반응온도 50°C 이상 그리고 황산첨가량 1.5당량 이상에서 네오디뮴은 98% 이상, 반면에 디스프로슘은 모든 조건에서 40% 이하의 복염침전률을 보여주고 있다.

Fig. 9는 Fig. 8과 같은 실험조건에서 얻은 희토류 복염침전물을 여과한 후 얻어진 여액의 디스프로슘 품위를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면, 반응온도와 황산나트륨 첨가량 증가에 따라 디스프로슘 품위는 증가하였으며, 반응온도 30~40°C에서는 황산나트륨 첨가량 변화가 디스프로슘 품위에 보다 큰 영향을 미치며, 반응온도 60°C 이상에서는 황산나트륨 첨가량에 따른 디스프로슘 품위가 거의 일정 수준을 유지하였다. 본 연구조건에서는 반응온도 60°C, 황산나트륨 첨가량 2당량의 침전조건에서 복염침전 후 얻어진 여액에서 디스프로슘 품위는 97.7%에 도달하였다. 이는 여타 공정의

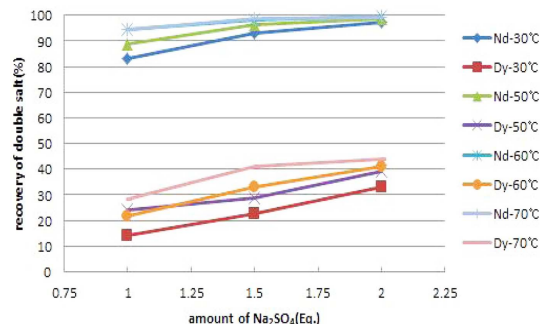


Fig. 8. Recovery of Nd and Dy double salt with sodium sulfate and precipitation temperature.

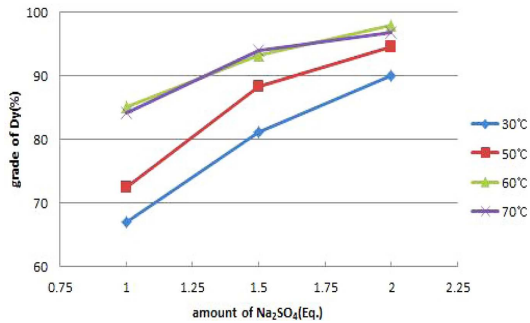


Fig. 9. Grade of Dy with sodium sulfate and precipitation temperature after precipitation of double sulfate salt.

적용 없이 복염침전 여액에서 옥살산을 이용한 침전으로 품위 97.7%의 디스프로슘 화합물을 회수할 수 있음을 보여주고 있다.

황산나트륨을 사용하여 중희토류와 경희토류를 분리하는 방법에 대한 연구결과에 의하면¹⁴⁾, 염석법(salting out)에 의하여 용해성이 높은 황산복염을 침전시켰으며, 고온의 염수에서 이트륨 그룹의 용해도가 감소하는 결과를 얻었다. 그러므로 본 연구에서도 네오디뮴과 디스프로슘이 용해되어 있는 황산수용액에 염화나트륨을 첨가하여 네오디뮴과 디스프로슘 복염침전을 변화와 디스

프로슘 품위에 대하여 알아보았다. Table 4는 디스프로슘 복염침전물은 최소로 하면서, 네오디뮴 복염침전물은 최대화 하여 디스프로슘 품위를 높이는 실험결과를 보여주고 있다. 이 결과에 의하면, 반응온도와 황산나트륨 첨가량이 같은 조건에서 침전반응시간을 3시간에서 5시간 증가하였을 때(실험 1~6), 디스프로슘 품위는 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 같은 조건에서 염화나트륨의 첨가 유무는 디스프로슘 품위에 많은 영향을 미친다. 즉 실험 2와 실험 7을 비교하면 황산수용액에 염화나트륨을 1몰 첨가하였을 때, 디스프로슘 품위는 94.3%에서 97.3%로 증가하였다. 그러나 황산수용액에 남아있는 디스프로슘 함량은 4,633 mg/ml에서 1,073 mg/ml로 크게 감소하였으며, 이러한 이유는 염화나트륨 첨가에 의한 염석효과 때문이다. 본 연구조건에서는 실험 8과 같이 네오디뮴 복염침전물은 높이고 디스프로슘 침전물은 낮추는 조건에서 98.7% 품위의 디스프로슘을 분리할 수 있었으며, 이때 디스프로슘 회수율은 27.3%이었다. 이러한 결과로부터, 황산나트륨을 이용한 희토류 황산복염 침전법으로 네오디뮴과 디스프로슘을 분리하기 위해서는 네오디뮴의 복염침전물을 최대로 끌어올리는 것이 중요하고, 이렇게 하기 위해서는 황산수용액에 염화나트륨 등 염을 첨가하여 염석효과를 유발하는 것이 중요한 것을 알 수 있었다.

Table 4. Chemical compositions of sulfate solution after double salt precipitation

No.	Nd content (mg/ml)	Dy content (mg/ml)	Dy grade(%)	exp. condition
1	246	4319	94.6	Rxn temp. 50°C, Na ₂ SO ₄ 2 Eq. Rxn time 3 hrs
2	265	4443	94.3	Rxn temp. 50°C, Na ₂ SO ₄ 2 Eq. Rxn time 5 hrs
3	336	4633	93.2	Rxn temp. 60°C, Na ₂ SO ₄ 1.5 Eq. Rxn time 3 hrs
4	299	4527	93.8	Rxn temp. 60°C, Na ₂ SO ₄ 1.5 Eq. Rxn time 5 hrs
5	262	4183	94.1	Rxn temp. 70°C, Na ₂ SO ₄ 1.5 Eq. Rxn time 3 hrs
6	193	3673	94.9	Rxn temp. 70°C, Na ₂ SO ₄ 1.5 Eq. Rxn time 5 hrs
7	29	1073	97.3	Rxn temp. 50°C, Na ₂ SO ₄ 2 Eq. Rxn time 5 hrs, NaCl
8	24	1829	98.7	Rxn temp. 50°C, Na ₂ SO ₄ 1.5 Eq. Rxn time 5 hrs, NaCl

4. 결 론

본 연구에서는 NdFeB계 영구자석 스크랩을 산화배소, 황산침출하여 얻은 희토류 황산수용액으로부터 희토류 원소인 네오디뮴, 디스프로슘을 철 성분과 분리/회수하고자 황산나트륨을 이용한 희토류 황산복염 침전반응을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 네오디뮴은 황산수용액에서 황산나트륨과 결합하여 복염으로 침전이 용이하게 일어나는데, 디스프로슘은 황산복염으로의 침전이 잘 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

2. 황산나트륨 첨가량 그리고 반응온도가 증가함에 따라 네오디뮴 황산복염 침전률이 증가하였으며, 황산나트륨 첨가량 보다 반응온도에 더욱 큰 영향을 받을 수 있었다.

3. 황산수용액에서 디스프로슘 황산 복염침전이 일어나기 위해서는 아주 과량의 황산나트륨이 필요하며, 황산수용액에서 네오디뮴의 존재는 디스프로슘 황산복염 침전을 촉진시키며 복염침전률을 증가시켰다.

4. 본 연구에서 사용된 네오디뮴 함량 23.39 mg/ml, 디스프로슘 함량 8.67 mg/ml인 황산수용액으로부터 반응온도 60°C, 반응시간 3시간에서 황산나트륨을 7당량 첨가하였을 때, 네오디뮴 복염 침전률은 99.7%, 디스프로슘 복염침전률은 94.3%이었다.

5. 황산복염 침전특성을 이용하여 Nd와 Dy의 분리가능성을 고찰 결과, 소금 첨가에 의한 염석효과가 Dy 품위 증가에 중요한 역할을 하며 본 연구조건에서 최대 98.7% 품위의 Dy를 분리할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌담 환경기술개발사업 중 유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: 2016002220005).

References

1. Xu, Y., Chumbly, L. S., and Laabs, F. C., 2000 : *Liquid*

metal extraction of Nd from NdFeB magnet scrap, J. Mater. Res., 15(11), pp2296-2304.

2. Lee, J. G., Baek, Y. K., and Yu, J. H., 2012 : *Trend in research and development related to lean heavy rare-earth permanent magnets for next-generation motors*, J. Kor. Powd. Met. Inst., 19(2), pp151-159.

3. Yoon, H. S. et al., 2003 : *Separation of neodymium from NdFeB permanent magnet scrap*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 12(6), pp57-63.

4. Yoon, H. S. et al., 1998 : *Decomposition and leaching of bastnasite by sulfation and recovery of cerium hydroxide from leached solution*, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 9(3), pp407-412.

5. Yoon, H. S. et al., 2001 : *Preparation of high grade cerium compounds*, Technical Report of Mocie, 1999R-ME01-P-03

6. Abreu, R. D. and Morais, C. A., 2010 : *Purification of rare earth elements from monazite sulfuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide*, Mineral Engineering, 23, pp536-540.

7. Yoon, H. S. et al., 2016 : *Recovery of rare earth metal from spent magnet*, Technical Report of MOE, GT-11-C-01-100-0, pp28-30.

8. Kul, M., Topkaya, Y., and Karakaya, I., 2008 : *Rare earth double sulfate from pre-concentrated bastnasite*, Hydrometallurgy, 93, pp129-135.

9. Pietrelli, L., Bellomo, B., Fontana, D., and Montereali, M. R., 2002 : *Rare earths recovery from NiMH spent batteries*, Hydrometallurgy 66, pp135-139.

10. Gupta, C. K. and Krishnamurthy, N., 1992 : *Extractive metallurgy of rare earths*, International Materials Reviews, 37(5), pp197-210.

11. Yu, Z. S. and Chen, M. B., 1995 : *Rare Earth Element & Their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing, pp61-62.

12. Nam, G. S., Cho, S. G., and Kim, J. B., 2012 : *Status and development trends of rare earth rare magnets*, J. of Kor. Mag. Soc., 22(6), pp221-227.

13. Lee, M. H. and Kim, B. S., 2015 : *Rare Metallic Materials and New Growth Engine Industry*, CERAMIST, 18(3), pp5-22.

14. Marsh, J. K., 1949 : *Lanthanum (Rare-Earth) Sodium Sulphate Precipitations*, Nature, 163(4156), pp998-999.

윤 호 성

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회지 제11권 2호 참조

김 철 주

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제11권 2호 참조

정 경 우



- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 책임연구원

김 지 혜



- 서울과학기술대학교 화학공학과 석사
- 현재 한국지질자원연구원 인턴연구원

이 은 지



- 서남대학교 환경화학공학과 학사
- 현재 한국지질자원연구원 계약직 연구원

유 승 준



- 서강대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 서남대학교 생명화학공학과 부교수