

## NdFeB 자석 재활용을 위한 파분쇄 및 그에 따른 표면 산화 특성 연구

§김관호\* · 김가희\* · 이 훈\*\* · 강정신\*

\*한국지질자원연구원 DMR 융합연구단, \*\*한국지질자원연구원 자원회수연구센터

### Breakage and Surface Oxidation Characteristics of Waste NdFeB Magnet for Recycling

§Kwanho Kim\*, Gahee Kim\*, Hoon Lee\*\* and Jungshin Kang\*

\*DMR Convergence Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

\*\*Resource Recovery Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

#### 요 약

희토류 영구자석(Rare earth magnet)은 사용량이 급격하게 증가하고 있으며, 이와 맞물려 폐희토류 자석의 발생량도 급격히 증가할 것으로 예측된다. 폐희토류 자석의 재활용은 주로 자석에 포함되어 있는 희토류 원소를 침출/분리하여 회수하는 공정으로 이루어지고 있으나, 침출 공정에 투입되는 폐희토류 자석의 분쇄 특성에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 폐희토류 자석을 이용하여 효과적인 파분쇄 공정 및 분쇄특성에 대한 연구를 진행하였다. NdFeB 폐자석을 조크리셔로 파쇄한 결과 급격한 산화 없이 효과적으로 입도가 감소는 하였지만, 롤크리셔의 경우 지속적인 압축에 의해 증가하는 표면과 대기 중의 산소가 반응하여 불꽃을 내며 급격한 산화가 발생하였다. 또한 파쇄 공정을 통해 생산된 시료를 불밀에 투입하여 분쇄 특성을 파악한 결과, 일반적인 광물과 다르게 분쇄가 잘 이루어지지 않고 분쇄 16분 이후에 정상적인 분쇄가 이루어졌다. 또한 일반적인 광물에 비해 매우 낮은 분쇄율(S)과 미분이 발생이 매우 높은 분쇄분포(B)를 보임을 확인하였으며, 이는 향후 NdFeB 폐자석 파분쇄 공정 설계 시 기초자료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 희토류 자석, NdFeB 자석, 분쇄공정, 분쇄율, 분쇄분포

#### Abstract

Due to the increasing demand of rare earth magnet for various application, it is predicted that the amount of waste rare earth magnet will increase sharply. The process of waste rare earth magnet recycling is mainly consisted of leaching and separation of rare earth element contained in the magnet. However, there is no study on the breakage characteristics of the waste rare earth magnet for production of magnet powder. Therefore, in this study, effective crushing/grinding process and breakage characteristics were investigated for waste rare earth magnet. In the case of jaw crusher, the particle size of magnet was effectively reduced without rapid oxidation. In ball mill grinding test, it was found that the grinding process was not performed properly at the early stage of grinding. Moreover, waste rare earth magnet showed very low specific rate of breakage(S) and high fraction of fine particle breakage distribution(B) compared to ordinary minerals. These results can be used as a basic data for developing crushing/grinding circuit of waste rare earth magnet.

**Key words** : Rare earth magnet, NdFeB magnet, Grinding, Specific rate of breakage, Breakage distribution

· Received : April 8, 2019 · Revised : May 9, 2019 · Accepted : May 21, 2019

§ Corresponding Author : Kwan Ho Kim (E-mail: khkim@kigam.re.kr)

DMR Convergence Research Center, Korea Institute of Geoscience and 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.

## 1. 서 론

희토류 영구자석(Rare earth magnet)은 1970년대 Sm-Co계 영구자석이 처음 개발된 이래 높은 자성 특성을 바탕으로 희토류-전이금속의 조합으로 급속도로 발전하였다. 희토류 영구자석의 발전은 Sm-Co계 영구자석의 원소 공급 문제와 가격 변동으로 인해 새로운 원소의 조합의 개발이 요구되었으며, 그 결과 높은 보자력을 갖는 Nd-Fe-B계의 희토류 영구자석이 개발되었다. 현재는 NdFeB계 희토류 영구자석이 전체 영구자석 생산량의 50% 이상을 차지하고 있으며, NdFeB계 영구자석의 성능 향상을 위해 일부 Dy, Tb 등의 원소가 일부 첨가되고 있다<sup>1)</sup>.

NdFeB계 희토류 영구자석은 높은 자기에너지를 가지고 있어, 가전제품의 소형 모터뿐만 아니라 하이브리드 자동차 및 전기자동차 등 다양한 수요 증가와 함께 사용량이 급격하게 증가하고 있다. 이렇게 다양한 용도로 사용된 희토류 자석은 관련 제품의 사용 연한 도래에 따라 폐기물로 배출되는 양도 점차 증가되고 있으며, 향후 이 양은 폭발적으로 증가할 것으로 예측된다. 현재 소량으로 배출되는 폐희토류 자석은 수작업을 통해 회수된 후 일부 가공 업체를 통해 재활용되고 있는 실정이다. 폐희토류 자석의 재활용은 주로 폐희토류 자석에 포함되어 있는 희토류 성분 (Nd, Dy 등)을 회수하여 재활용하는 것인데, 이는 전세계적인 희토류 원소 자원

화 현상과 맞물려 그 중요성이 더욱 부각되고 있다.

일반적으로 희토류 원소를 확보하는 방법은 천연자원인 합희토류 광물(모나자이트, 바스트네사이트 등)에서 추출하여 확보하는 방법과 기존에 사용된 제품에 함유되어 있는 희토류 원소를 추출하여 재활용하는 방법이 있다. 희토류 금속은 그 중요성과 지역적 편재성, 그리고 원소의 가치를 고려해보았을 때, 기존에 사용되었던 희토류 제품 재활용의 효율성이 매우 높으며, 이는 특히 영구자석에 존재하는 네오디움(Nd)의 재활용 편익 분석 연구를 통해 그 효과가 확인되었다<sup>2)</sup>.

Table 1은 전세계 희토류 산화물의 사용 비율을 나타낸 것이다. 희토류 원소들은 촉매, 세라믹 등 다양한 분야에서 활용되고 있으며, Nd 자석의 경우에도 희토류 원소들이 가장 많이 사용되는 분야 중 하나이다. Nd 자석에 활용되는 원소는 주로 Nd, Dy, Or 등이며, 이 중 Dy의 경우에는 거의 전량이 Nd 자석 제조에 사용되고 있다. 따라서 해당 제품으로부터 희토류 원소들을 회수하는 연구 및 공정의 개발은 매우 중요하다.

Nd 자석으로부터 희토류 원소의 회수는 일반적으로 파분쇄 공정을 통해 폐희토류 자석을 분말로 만든 후, 습식 및 건식 제련 공정을 해당 원소를 추출하여 선택적으로 분리 한다<sup>3)</sup>. 습식 공정의 경우 국내에서는 1990년대 후반부터 황산을 이용하여 Nd 등을 침출하여 회수하는 연구가 진행되었으며<sup>4,5)</sup>, 소규모로 가능한 습식 제련 공정의 특징을 활용하여 국내의 일부 업체에서

Table 1. Worldwide consumption of rare earth oxide (2008)<sup>3)</sup>

(Unit : ton)

Usage Element	Catalyst	Ceramic	Glass	Metallurgy	Nd magnet	Battery	Fluorescent material	etc.	Total
Ce	8,820	840	18,620	5,980	-	4,040	990	2,930	42,200
Dy	-	-	-	-	1,310	-	-	-	1,310
Eu	-	-	-	-	-	-	441	-	441
Ga	-	-	-	-	525	-	162	75	762
La	18,180	1,190	8,050	2,990	-	6,050	765	1,430	38,700
Nd	228	840	360	1,900	18,200	1,210	-	1,130	23,900
Or	152	420	694	633	6,140	399	-	300	8,740
Sm	-	-	-	-	-	399	-	150	549
Tb	-	-	-	-	53	-	414	-	467
Y	-	3,710	240	-	-	-	6,230	1,430	11,600
etc.	-	-	480	-	-	-	-	75	555
Total	27,400	7,000	28,400	11,500	26,300	12,100	9,000	7,500	129,000

습식 제련 공정이 운영되고 있다. 건식 공정의 경우에는 일본에서 용융  $MgCl_2$  염화물을 이용하여 희토류 원소를 선택적으로 회수하는 연구가 일부 진행되었으나<sup>6)</sup>, 아직까지 전 세계적으로 상용화가 구축된 사례는 찾아보기 어려운 실정이다.

이렇듯 건식/습식 침출 공정을 통해 해당 원소를 회수하는 연구가 진행되고 있지만, 침출 공정에 투입되는 폐희토류 자석 분말을 효율적으로 파분쇄하기 위한 연구는 전무한 실정이다. 침출 공정은 투입되는 입자의 크기에 따라 그 효율이 크게 달라질 수 있어, 각 공정에 적합한 최적의 입자 크기를 확인하는 작업이 선행되어야 한다. 또한 폐희토류 자석의 경우에는 매우 높은 활성도를 갖고 있어 쉽게 산화가 될 뿐만 아니라, 심지어는 파분쇄 공정에서 대기 중의 산소와 반응하여 불꽃을 내며 급격한 산화가 이루어지기도 한다. 이럴 경우 자석 분말 표면 산화로 인해 침출공정에서 필요한 시약의 양이 크게 증가하여 공정 전체의 경제성을 저하시키는 요인이 되기도 한다. 따라서 침출 공정의 최대 효율을 도출할 수 있는 크기의 입자를 효과적으로 생산할 수 있는 파분쇄 공정의 설계가 필요하며, 본 연구에서는 이를 위한 기초연구로 폐희토류 자석의 파분쇄 특성에 대한 연구와 그에 따른 표면 산화 특성을 확인하고자 하였다.

## 2. 시료 및 실험 방법

### 2.1. 시료

실험에 사용된 폐희토류 자석은 폐희토류 자석 수거 업체를 통해 확보된 지름 12.3 mm, 두께 1.45 mm의 단추형 시료(Fig. 1)로 탈자기 공정을 거쳐 자력이 상실된 상태에서 실험을 진행하였다. 해당 폐희토류 자석의 성분은 일반적인 폐희토류 자석과 같이 NdFeB계의 자석이며, 주요 성분의 함량은 Table 2와 같다. 성분 분석을 통해 확인된 폐희토류 자석의 성분은 Fe 함량은 63.4%, Nd 함량은 약 18.9% 이며, Nd 이외에도 Pr, Dy, Gd 등의 희토류 원소들이 1.2%~5.5% 함유되어 있다. 또한 Zn도 1.25% 함유되어 있는데, 이는 자석 표면을 Zn로 코팅한 결과이다.



Fig. 1. Waste rare earth magnet sample used in this study (12.3 mm(d) × 1.45 mm(h)).

### 2.2. 파쇄 장비 및 방법

파쇄 실험에 사용된 장비는 대표적인 파쇄 장비인 조크러셔(Jaw crusher)와 롤크러셔(Roll crusher)이다. 두 장비 모두 압축에 의한 파쇄가 주요 메커니즘이나, 파쇄기 구조의 특성에 따라 시료에 작용되는 압축력의 형태가 다르다. 조크러셔의 경우에는 2개의 판 사이에 시료를 투입하면 앞뒤로 움직이는 가동판과 고정판의 간격이 좁아져 압축력을 받아 파쇄가 이루어지고, 2개의 판 사이의 간격이 멀어지면 시료가 하부로 이동하게 된다. 따라서 조크러셔에 투입된 시료는 짧은 압축력을 주기적으로 받게 되어 입도가 감소하며, 최종적으로는 조크러셔 하부로 파쇄된 산물이 배출된다. 그러나 롤크러셔의 경우에는 안쪽으로 회전하는 두 개의 롤 사이를 시료가 통과하면서 지속적인 압축력을 받게 되며, 시료가 롤 사이에서 눌러 산물이 배출될 때까지 표면적이 지속적으로 증가하는 특징을 갖고 있다.

조크러셔와 롤크러셔 모두 하부 배출 간격을 약 1 mm로 조절한 후 파쇄를 실시하였다. 두 파쇄기 모두 하부에 입도를 제어할 수 있는 스크린이 존재하고 있지 않기 때문에, 균일한 파쇄를 위하여 하부로 배출된 시료를 반복적으로 투입하여 추가적인 파쇄가 이루어지지 않을 때까지 파쇄를 진행하였다.

### 2.3. 분쇄 장비 및 조건

분쇄 공정에 사용된 장비는 가장 일반적으로 사용되는 볼밀이다. 볼밀은 원통형 챔버에 볼과 시료를 투입한 후, 원통형 챔버를 회전시켜 시료의 입도를 감소시

Table 2. Chemical composition of main element of feed sample

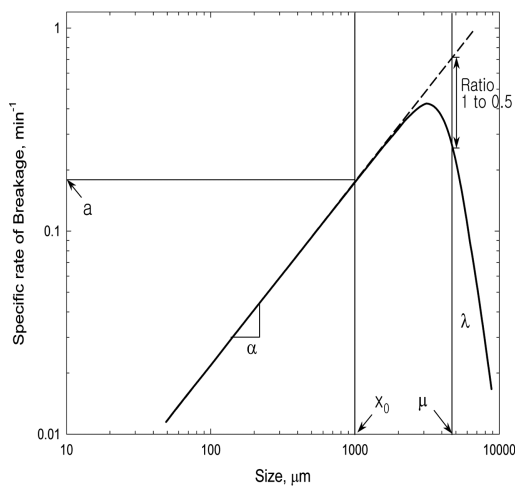
	Fe	B	Zn	Nd	Pr	Dy	Gd
wt.%	63.4	1.09	1.25	18.9	5.5	1.2	1.7

**Table 3.** Grinding condition of ball milling

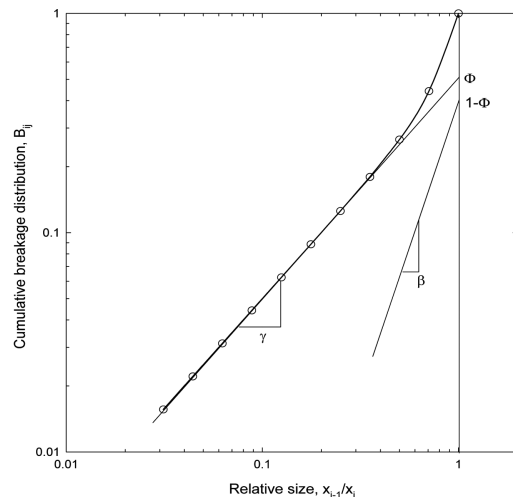
Parameter	Value	Unit
Mill/Ball texture	Steel	-
Mill size	$\Phi 20 \times 20$	cm
Ball size	2.54	cm
Ball filling ratio (J)	0.3	-
Powder loading ratio (U)	1.0	-
Rotation speed	70	rpm
Grinding Time	1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128	minute

키는 장비이다. 본 실험에서 사용한 볼밀의 운전 조건은 Table 3과 같다. 볼밀과 볼은 충분한 에너지를 구현하기 위하여 steel 재질을 선택하였으며, 볼의 크기는 실험실에서 가장 일반적으로 사용되는 1 inch (2.54 cm)의 볼을 선택하였다. 밀은 지름 20 cm, 길이 20 cm로 총 부피는  $6,280 \text{ cm}^3$ 이며, 볼 충전율(J)을 밀 부피의 30%, 시료 장입량(U)은 볼 사이의 공간을 모두 채우는 조건으로 설정하여 실험을 실시하였다. 또한 회전속도는 임계속도의 70%인 70 rpm으로 설정하여 분쇄시간을 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128분으로 점차 증가시키면서 폐회토류 자석의 분쇄 특성과 분쇄 후 입도를 파악하고자 하였다.

#### 2.4. 분쇄 인자 도출



(a) Specific rate of breakage (S)



(b) Breakage distribution (B)

**Fig. 2.** Typical breakage parameter graphs.

볼밀 실험으로 얻을 수 있는 입도분포 결과를 통해 시료의 분쇄 특성을 대변할 수 있는 분쇄 인자를 도출하고자 하였다. 분쇄 인자 도출을 위한 수학적 모델에서는 시료가 분쇄 과정에서 반응하는 척도를 나타내는 분쇄율(Specific rate of breakage)과 분쇄된 입자에서 생성된 입자들의 분포를 나타내는 분쇄분포(Breakage Distribution)를 기반으로 하여 PBM (Population Balance Model)을 통해 분쇄 시간에 따른 분쇄 산물의 입도를 예측할 수 있는 장점이 존재 한다<sup>7)</sup>. Fig. 2는 입도에 따른 일반적인 분쇄율과 분쇄분포 곡선을 나타낸 그래프이다.

분쇄율(Specific rate of breakage)은 물질에 따라 달라지는 특성이며, 같은 물질이라고 할지라도 입자의 크기에 따라 다른 값을 갖는다. 분쇄율은 식 (1)과 같이 S라는 문자로 표기되며, S<sub>i</sub>는 i의 크기를 갖는 입자의 분쇄율을 나타낸다. Fig. 2(a)와 같이 일반적으로 1,000  $\mu\text{m}$ 를 기준 입도로  $x_0$ 라 표기되며, 이때의 y절편을 a값, 기울기를  $\alpha$ 로 나타낸다. Fig. 2(a)에서 확인할 수 있는 것처럼 일반적으로 시료의 크기가 감소함에 따라 분쇄율 역시 감소하는 것이 일반적이다. 또한 시료의 크기가 일정 수준을 초과하는 경우에는 분쇄 매체 대비 시료의 크기가 커져 분쇄가 잘 이루어지지 않아 분쇄율이 급격하게 감소함을 확인할 수 있으며, 이는 식 (1)의 우측 부분을 통해 나타낼 수 있다. 그러나 정상적인 분쇄 환경에서는 우측 부분은 무시할 수 있어, 결과적으로 분쇄율 S는 a와  $\alpha$ 의 함수로 표현될 수 있다.

$$S_i = a \left( \frac{x_i}{x_0} \right)^\alpha \frac{1}{1 + \left( \frac{x_i}{\mu} \right)^\lambda} \quad (1)$$

분쇄 분포는 입자가 충격을 받아 발생하는 입자들의 분포를 나타내는 개념으로, 일반적으로 볼밀 내부에서는 다양한 분쇄 메커니즘에 의한 분쇄가 발생한다. 압축, 전단, 마모에 의한 분쇄 시 발생하는 입자들의 분쇄 분포는 각각 다른 형태를 띠게 되며, 볼밀 내부에서는 다양한 분쇄 메커니즘에 의한 분쇄분포가 복합적으로 합쳐진 형태의 분쇄분포를 나타나게 된다(Fig. 2(b)). 이는 식(2)와 같이 표현될 수 있다<sup>8)</sup>.

$$B_{ij} = \begin{cases} \Phi \left( \frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^\gamma + (1 - \Phi) \left( \frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^\beta, & n \geq i > j \geq 1 \\ 1, & i = j \end{cases} \quad (2)$$

여기서  $B_{ij}$ 는  $j$ 크기의 입자가 분쇄되어  $i$ 크기 이하로 분쇄가 되는 입자들을 누적적으로 나타낸 값을 의미하며, 식 (2)의  $\Phi, \gamma, \beta$ 는 Fig. 2(b)의 그래프에서 그 변수들의 의미를 확인할 수 있다. 분쇄 분포를 나타내는 세가지 변수는 물질 고유의 특성으로 알려져 있다.

위에서 정의된 분쇄율( $S$ )과 분쇄분포( $B$ )를 이용하여 시간에 따른 batch grinding equation을 정의하면 식 (3)과 같은 형태를 띠게 된다. 특정 시간 및 특정 입도 구간에서의 질량변화는 부서져서 없어지는 양과 해당 입도 구간보다 크기가 큰 입자들이 부서져서 해당 입도 구간의 입자로 새롭게 생성되는 양을 계산함으로써 구할 수 있으며, 이를 이용하면 시간에 따른 분쇄 산물의 입도분포를 계산할 수 있다.

$$\frac{d[w_i(t)W]}{dt} = \sum_{j=1; i>j}^{i-1} b_{ij} S_j w_j(t)W - S_i w_i(t)W \quad (3)$$

2.5. 분쇄 산물의 산소 분석

시료의 산화도, 즉 산소 농도는 폐회토류 자석 분말로부터 각각의 원소를 추출할 때 소요되는 에너지 및 비용을 좌우할 수 있는 중요한 인자이다. 따라서 파분쇄 과정에서 발생한 시료의 산소농도를 분석하여 공정에 따른 산소 농도 증가량을 확인하고자 하였다. 산소 농도 분석은 파분쇄 산물로부터 대표 시료를 채취하여 산소/질소 분석 장비인 LECO사의 TCH600장비를 이용하여 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 파쇄 결과

Fig. 3은 조크러셔 파쇄산물의 누적입도분포를 나타낸 그래프이다. 조크러셔를 통해 파쇄된 입자의 최대 크기는 약 1.7 mm이며, 1 mm 이상의 시료가 전체의 약 60% 이상으로 아직 충분한 입도 감소가 이루어지지 않음을 확인하였다. 이는 일반적인 광물이 구형에 가까운 형태를 띠고 있는 것에 비해 실험에 사용된 회토류 자석은 단추형의 형태를 띠고 있어 더욱 두드러지게 발생한 결과이다.

추가적인 입도 감소를 위해 2차 파쇄장비로 롤크러셔를 사용하여 그 효과를 확인하고자 하였다. 2차 파쇄에 사용된 롤크러셔는 앞서 언급한 것처럼 시료가 두 개의 롤 사이를 통과하면서 지속적인 압축력을 받기 때문에 시료가 불꽃과 함께 급격히 산화되는 현상이 발견되었다. 급격히 산화가 이루어진 시료의 경우, 후속 공정에 투입되었을 때 환원을 위한 비용이 크게 증가하기 때문에 전체 공정의 경제성에 큰 악영향을 미치게 된다. 따라서 롤크러셔를 이용한 파쇄 공정은 활성도가 높은 폐회토류 자석을 대상으로는 적절치 않은 공정이라고 판단되었다.

따라서 폐회토류 자석의 효과적인 파쇄 공정 구성을 위해서는 급격한 표면 산화를 방지해야 하며, 이를 위해 지속적인 힘을 가해 표면적으로 빠르게 증가시키기 보다 짧은 압축력 또는 충격력을 반복적으로 가하여 입도를 감소시키는 공정이 효과적으로 판단된다.

3.2. 분쇄 결과

Fig. 4는 Table 3의 분쇄 조건을 따라 분쇄한 시료의

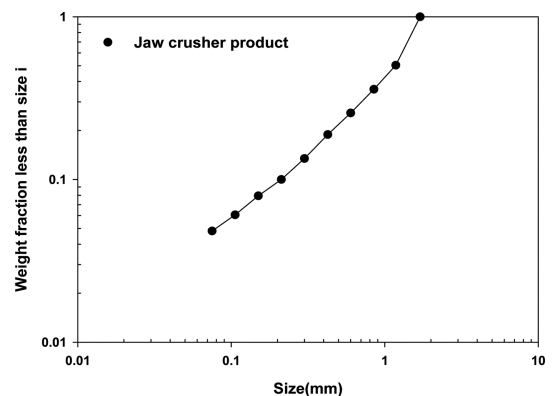


Fig. 3. Cumulative size distribution of jaw crusher product.

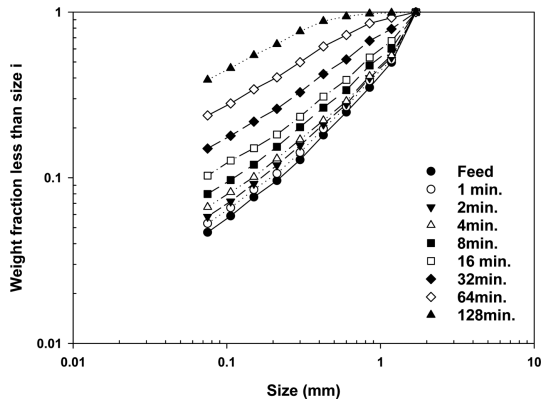


Fig. 4. Cumulative size distribution of waste rare earth magnet as a function of grinding time.

시간에 따른 누적입도분석결과를 나타낸 그래프이다. 폐회토류 자석을 분쇄한 결과 가장 큰 특징은 분쇄가 이루어지는 속도가 일정하지 않는다는 것이다. 볼밀을 이용하여 광물을 분쇄하는 경우에는 Fig. 4의 시간에 따른 누적입도분포 곡선 사이의 간격이 일정한 것이 일반적이거나<sup>9)</sup>, 본 실험의 결과는 그렇지 않았다. 분쇄 초기에는 분쇄가 잘 이루어지지 않아 입도의 큰 변화가 없었으며, 점차 분쇄시간이 증가되면서 시료에 누적되는 충격이 커져 분쇄가 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. 그 결과 16분 분쇄 이후에 일반적인 광물의 분쇄와 같이 누적입도분포 곡선 사이의 간격이 일정해지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 다른 분쇄 연구에서도 동일하게 나타나는데, 교반밀(Stirred mill)을 이용하여 희토자석 스크랩을 분쇄한 연구에서도 중간입도를 나타내는  $D_{50}$ 의 값이 분쇄 초기에는 약 650  $\mu\text{m}$ 에서 4시간, 8시간까지는 각각 520  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ 로 큰 변화를 나타내지 않지만, 16시간이 지난 후에는 45  $\mu\text{m}$ 로 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다<sup>1)</sup>. 따라서 이는 분쇄 장비에 관계없이 일반적인 광물에 비해 상대적으로 높은 강도를 갖는 폐회토류 자석의 특성에 의한 결과로 판단된다.

분쇄 시간에 따른 분쇄 산물의 입도분포 변화를 살펴보면, 16분 이후에 1 mm 이상의 시료가 크게 감소하고, 0.1 mm 이하의 시료가 급격히 증가하기 시작하였다. 128분 이후에는 거의 모든 시료가 1 mm 이하로 감소하였으며, 0.1 mm 이하의 미분이 비율이 약 40%로 증가한 것을 확인할 수 있다.

폐회토류 자석의 침출은 입도에 따라 큰 영향을 받는다고 파악되고 있으며, 기존 연구에 따라 가장 효율이

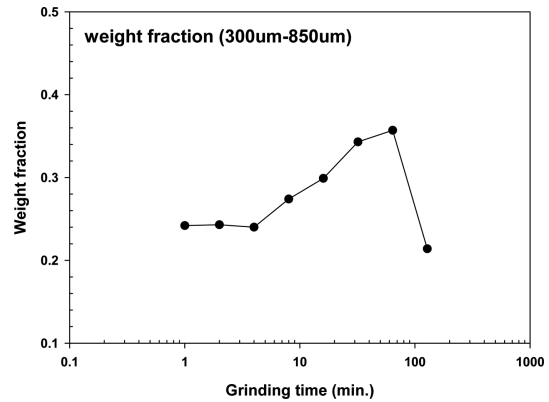


Fig. 5. Mass fraction of intermediate size (0.3 mm ~ 0.85 mm) as a function of grinding time.

좋다고 보고되어 있는 0.3 mm ~ 0.85 mm 입도 구간의 비율을 분쇄 시간 변화에 따라 파악하고자 하였다<sup>6)</sup>. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 해당 구간의 입도 비율은 투입 시료에서 약 22%를 차지하였으며, 분쇄 초기에는 분쇄가 잘 이루어지지 않아 큰 변화가 발견되지 않았다. 그러나 분쇄가 본격적으로 이루어지는 16분 이후에 해당 구간의 비율이 점차 증가하였으며, 64분 분쇄 후 해당 구간의 분쇄 산물 비율이 35.7%로 가장 높게 나타남을 확인하였다. 그리고 분쇄 시간이 증가하는 128분에는 과분쇄로 인해 해당 구간의 비율이 21%로 급격히 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 목적 입도 구간의 시료를 효율적으로 생산하기 위해서는 분쇄 시간의 적절한 조절이 필요하다.

### 3.3. 분쇄 상수 도출 및 분쇄 시뮬레이션

분쇄 공정 수학적 모델의 주요 변수인 분쇄율(S)과 분쇄분포(B)에는 총 5가지 변수들이 존재하며, 해당 변수를 파악할 경우 PBM 모델을 이용하여 시간에 따른 분쇄 산물의 입도를 예측할 수 있다. 따라서 역산법(Back-calculation method)를 적용하여 분쇄 산물의 입도로부터 해당 변수들을 도출하였다. 역산법은 실험을 통해 해당 변수들을 구하게 되는 실험법과 다르게 입도의 분쇄 상수를 이용하여 예측 값을 계산한 후, 실제의 참값과 반복적으로 비교하여 분쇄 상수를 구하는 방법으로 기존의 많은 연구를 통해 그 효율성이 입증된 바 있다<sup>10)</sup>. 따라서 본 연구에서도 분쇄 실험을 통해 얻어진 데이터 중 정상적인 분쇄가 이루어진 16분 이상의 결과를 대상으로 역산법을 적용하여 분쇄 상수를 도출하였으며, 도출된 분쇄 상수를 이용하여 예측된 입도 분

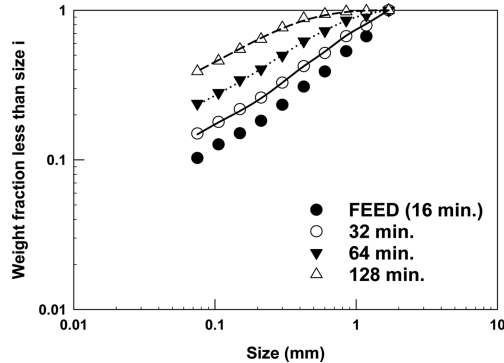


Fig. 6. Comparison of particle size distribution between calculated value and experiment value.

포 곡선과 실제 입도 분포 곡선을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 분쇄상수를 통해 예측된 입도 분포가 실제 실험을 통해 측정된 입도 분포와 잘 일치하였다. 이는 분쇄율(S)과 분쇄분포(B)를 이용하여 계산된 PBM 모델이 해당 분쇄 실험을 효과적으로 모사할 수 있다는 것을 의미하며, PBM 모델을 이용할 경우 입도의 시간에 해당하는 분쇄 산물의 입도를 예측할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

역산법을 통해 도출된 희토류 영구자석의 분쇄 상수 5개의 값을 Table 4에 나타내었다. 분쇄율(S)의 주요 변수인 A의 값은 0.04로 매우 작은 값을 나타내었다. 이는 일반적인 광물을 분쇄하였을 경우 얻을 수 있는 A의 값인 0.2~0.4에 비해 현저히 낮은 값으로, 폐희토류 자석이 일반 광물에 비해 분쇄가 매우 잘 이루어지지 않음을 의미한다. 또한 분쇄분포(B)에 해당하는 변수들을 이용하여 폐희토류 자석 분쇄산물의 분포형태를 확인해보면, 분쇄를 통해 생성되는 입자들 중 미분의 비율이 매우 높다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 폐희토류 자석의 경우에는 일반적인 광물에 비해 경도가 높아 부서지기 어려우며, 부서질 경우에는 미분의 발생량이 매우 높아 전체적인 분쇄분포에 영향을 미친다고 할 수 있다.

Table 4. Breakage parameters of waste rare earth magnet

Parameter	Value
A	0.04
$\alpha$	0.54
$\Phi$	0.10
$\gamma$	0.04
$\beta$	1.98

#### 3.4. 분쇄 산물의 산소 분석

앞서 언급한 것처럼 폐희토류 자석 제련 공정의 효율은 시료에 함유되어 있는 산소의 농도가 매우 큰 영향을 미친다. 산소의 농도가 높을 경우 제련 공정에서 소모되는 에너지 및 비용이 크게 증가하기 때문에, 시료의 파분쇄 공정에서 공정의 특징에 따른 산소의 농도를 확인할 필요가 있다. 폐희토류 분말 시료의 산소 농도를 제어하기 위해서는 산소의 접촉을 막을 수 있는, 즉 분위기가 제어된 환경에서 파분쇄 공정을 구축하는 것이 가장 효과적이다. 그러나 공정의 운영 상 산소의 접촉을 제어할 수 있는 환경을 구축하는 것은 매우 어려운 상황이며, 특히 파쇄 공정의 경우에는 더욱 그러하다. 따라서 파쇄 공정은 일반적인 대기 분위기에서 실험을 진행하였으며, 분쇄 공정은 일반적으로 산소에 노출된 환경, 그리고 분쇄 챔버 안을 Ar가스로 충전하여 산소의 접촉을 제어한 환경으로 나누어 산소 농도의 변화를 살펴보았다.

Table 5의 결과를 확인해보면 파쇄 공정 후 시료의 산소 농도는 0.371%이며, 이를 일반적인 대기 환경에서 120분간 분쇄하였을 경우 산소의 농도는 약 0.12% 증가하는 양상을 보였다. 그러나 분쇄 공정에서 불밀 챔버를 Ar으로 충전한 경우에는 분쇄가 진행되는 동안 산소와의 접촉을 최소화할 수 있었으며, 그 결과 파쇄 시료와 산소 농도에는 큰 차이가 없었다. 따라서 불밀 챔버를 Ar 가스로 충전한 것만으로도, 분쇄 산물에서의 산소 농도를 제어할 수 있었다.

Table 5. Variation of oxygen concentration of crushing/grinding product

Sample	Oxygen concentration (mass %)
Crushed particle by Jaw crusher	0.371
Ground particle by air-filled ball mill for 120 minutes	0.488
Ground particle by Ar gas-filled ball mill for 120 minutes	0.364

#### 4. 결 론

NdFeB계의 희토류 자석은 지속적인 사용량의 증가와 함께 폐기물의 발생량도 급격히 증가할 것으로 예측되며, 이를 재활용하기 위해서 폐희토류 자석 분말을 효과적으로 제조하는 공정이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 폐희토류 자석의 분쇄 특성을 알아보고, 이를 활용하여 효과적인 공정을 구축하는데 기초자료로 활용하고자 하였다.

폐희토류 자석은 일반적인 광물에 비해 높은 활성도와 경도를 갖고 있어, 광물의 일반적인 파분쇄 특성과 다른 특징을 확인하였다. 특히 롤크리셔를 이용한 파쇄 공정의 경우에는 파쇄 공정에서 발생하는 표면적의 증가와 함께 급격한 산화가 발생하여 효과적인 파쇄 공정이 이루어지지 않았다. 따라서 폐희토류 시료의 산화를 최소화하기 위해 조크리셔를 이용한 파쇄 공정을 적용하였다. 불밀을 통한 분쇄 실험 결과, 분쇄 초기에는 폐희토류 자석의 높은 경도로 인해 분쇄가 잘 이루어지지 않았으며, 일정시간(16분)이 지난 후에야 일반적인 분쇄 양상을 보였다. 또한 역산법을 이용하여 도출된 분쇄 상수들로부터 폐희토류 자석이 일반 광물에 비해 매우 낮은 분쇄율(S)과 미분이 많이 발생하는 분쇄분포(B)를 갖고 있다는 사실을 확인하였다. 폐희토류 자석의 분쇄율(S)와 분쇄분포(B)를 통해 계산될 수 있는 분쇄 시간에 따른 입도분포는 특정 입도 구간을 효과적으로 생산하기 위한 분쇄 공정을 구축하는데 기초자료로 활용될 수 있다. 마지막으로 폐희토류 자석 분말 시료의 산소 농도를 제어하기 위해 불밀 챔버를 Ar으로 제어하는 경우에는 산소 농도의 증가 없이 효과적으로 입도를 감소할 수 있었다.

폐희토류 자석의 파분쇄는 재활용을 위한 필수적인 공정으로, 단순한 입도 감소의 과정이라기보다는 공정 전체의 효율성을 좌우할 수 있는 중요한 공정이다. 칩출 등의 후속 공정의 효율을 극대화 할 수 있는 목적 입도의 폐희토류 자석 입자를 효과적으로 생산하고, 이 과정에서 발생할 수 있는 표면 산화 등을 제어하는 공정을 구축함으로써 폐희토류 자석 재활용의 효율을 향상시킬 수 있다. 따라서 다양한 기계적 특성을 갖는 폐희토류 자석들의 파분쇄 특성을 파악하는 일은 매우 중요하며, 이를 위해 지속적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술 평가관리원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구입니다 (No. 20000970, 19-9805).

#### References

1. Ah Ram Seo, 2015 : Effect of grinding on the oxidation roasting and leaching of NdFeB permanent magnet scrap, Master-thesis. Hanyang University.
2. Byung Joo Kim, Hyong Seok Kim, Ho Sung Yoon, Bong Gyoo Cho, and Tak Hur, 2013 : An Eco-efficiency analysis of Nd permanent magnet recycling, Journal of the Korean Institute of Recycling, 22(4), pp.55-61.
3. Thomas, G., Goonan, 2011 : Rare Earth Elements-End Use and Recyclability, USGS.
4. Jae Chun Lee, Won Back Kim, Jin Gi Jung, and In Joo Yoon, 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.
5. Ho Sung Yoon, Chul Joo Kim, Jin Young Lee, Sung Don Kim, et al., 2003 : Separation of Neodymium from NdFeB Permanent Magnetic Scrap, Journal of the Korean Institute of Recycling, 12(6), pp.57-63.
6. Tomohiko Akahori, Yu Miyamoto, Tomonori Saeki, Masahide Okamoto, and Toru. H. Okabe, 2017 : Optimum conditions for extracting rare earth metals from waste magnets by using molten magnesium, Journal of Alloys and Compounds, 703, pp.337-343.
7. Austin, L. G., Klimpel, R. R., and Luckie, P. T., 1984 : Process Engineering of Size Reduction Ball Milling, Society of Mining Engineers, New York.
8. Jung Yoon Kim, 2001 : Development of Grinding Circuit Simulators using Mathematical Grinding Model, Master-thesis. Seoul National University.
9. Hoon Lee and Hee Chan Cho, 2002 : Determination of the breakage parameters on the non metallic minerals, Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 37(4), pp.248-256.
10. Hoon Lee, Kwan Ho Kim, Wan Tae Kim, and Sang Bae Kim, 2013 : Determination of Breakage parameters in Mathematical grinding model by weight-adjustment Modification, Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 50(1), pp.80-87.



---

**김 관 호**

- 서울대학교 지구환경시스템공학부 박사
  - 현재 한국지질자원연구원 DMR융합연구단  
선임연구원
- 

---

**김 가 희**

- 전북대학교 자원에너지공학과 석사
  - 현재 한국지질자원연구원 DMR융합연구단  
연구원
- 

---

**이 훈**

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부  
책임연구원
  - 당 학회지 제27권 3호 참조
- 

---

**강 정 신**

- 도쿄대학교 재료공학과 박사
  - 현재 한국지질자원연구원 DMR융합연구단  
선임연구원
  - 당 학회지 제26권 3호 참조
-