

폐영구자석 황산침출과 분별결정법에 의한 희토류 분리·회수에 대한 연구

김대원*, 김희선, 김보람, 진연호

고등기술연구원 신소재공정센터
17180 경기 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28

(2022년 3월 8일 접수; 2022년 3월 29일 수정본 접수; 2022년 4월 1일 채택)

A study on the Separation/recovery of Rare Earth Elements from Waste Permanent Magnet by a Fractional Crystallization Method and Sulfuric Acid Leaching

Dae-Weon Kim*, Hee-Seon Kim, Boram Kim, and Yun-Ho Jin

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering(IAE)
175-28, Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 17180, Republic of Korea

(Received for review March 8, 2022; Revision received March 29, 2022; Accepted April 1, 2022)

요 약

Nd-Fe-B 폐영구자석 스크랩에는 희토류가 약 20~30% 함유되어 있고 철이 약 60~70% 함유되어 있으며, 황산침출 및 분별결정법을 통하여 희토류 및 철 성분을 회수하고자 하였다. 희토류와 철을 분리·회수하기 위하여 산화배소를 하지 않고 황산농도 및 광액농도비를 변수로 하여 침출특성을 확인하였다. 황산침출은 농도별로 3시간 동안 침출을 진행하였고 침출된 고상을 X-ray diffraction (XRD) 및 XRF (X-ray fluorescence spectrometry) 분석으로 결정상 및 조성 및 정량적 성분을 확인하였으며, 여액은 ICP 분석을 시행하였다. 3M 황산농도에서 침출했을 경우 네오디뮴 황산화물로 형성되었고 철 성분이 가장 적으며 회수율이 높았다. 남은 여액은 증발농축을 통하여 분별결정법을 하였으며 네오디뮴 성분은 7.0배 농축되었고 철 성분은 2.8배 농축되었다. 본 논문에서 폐영구자석의 산화배소 공정단계 없이 황산침출 및 분별결정법을 통한 희토류 성분의 회수율은 약 99.4%로 확인되었다.

주제어 : 폐영구자석, 황산침출, 희토류 회수, 분별결정법

Abstract : Nd-Fe-B waste permanent magnet contains about 20~30% rare earth elements and about 60~70% iron elements, and the rare earth and iron components were recovered through sulfuric acid leaching and fractional crystallization. Oxidation roasting was not performed for separation and recover of the rare earth and iron elements. The leaching characteristics were confirmed by using as variables the sulfuric acid concentration and the mineral solution concentration ratio. Sulfuric acid leaching was carried out for 3 hours for each sulfuric acid concentration. The leached solid phase was characterized for its crystalline phase, composition, and quantitative components by XRD and XRF analysis, and the filtrate was analyzed for components by ICP analysis. With sulfuric acid leaching at 3M sulfuric acid concentration, neodymium compounds were formed, the iron content was the least, and the recovery rate was high. After the filtrate remaining after sulfuric acid leaching was subjected to fractional crystallization through evaporation and concentration, the neodymium component was found to be concentrated 7.0 times and the iron component 2.8 times. In this study, the recovery rate of waste permanent magnets through sulfuric acid leaching and a fractional crystallization method without an oxidation and roasting process was confirmed to be about 99.4%.

Keywords : Waste permanent magnet, Sulfuric acid, Rare earth elements recovery, Fractional crystallization method

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mdsimul@iae.re.kr; Tel: +82-31-330-7458; Fax: +82-31-330-7116

doi: 10.7464/kst.2022.28.2.103 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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

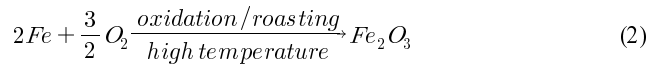
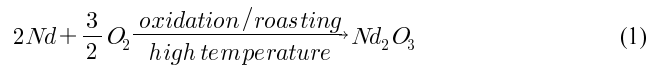
희토류계 영구자석은 가전, 친환경 자동차, 저장매체 그리고 풍력발전 산업군에서 자성부품으로서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다[1]. 2018년 연구개발특구진흥재단 보고서에 따르면, 이러한 희토류계 영구자석의 시장은 2016년 기준으로 약 104억 달러에서 연평균 약 9.0%의 성장률로 2021년 161억 달러로 시장이 확대될 것으로 전망하고 있으며, 최근에는 하이브리드 및 전기차와 같은 친환경 자동차의 증가와 더불어 희토류계 영구자석도 그 사용량이 증가하는 추세에 있다[2].

희토류계 영구자석 스크랩은 제조 공정 시 다량으로 발생하며, 또한 친환경 자동차 및 관련 제품들이 사용 후 폐기될 때 스크랩으로 많이 발생할 것으로 판단된다[3-4]. 이와 같은 스크랩에는 희토류 원소 중 네오디뮴(Neodymium, Nd, 원자번호 60)이 약 20~30% 함유되어 있으며, 그밖에도 디스프로슘(Dysprosium, Dy, 원자번호 66) 및 프라세오디뮴(Praseodymium, Pr, 원자번호 59)이 소량 함유되어 있어, 국내 희토류 자원의 중요성을 고려하여 볼 때 매우 귀중한 2차 자원으로 자원회수를 통한 재활용 연구가 매우 중요하다[5-8].

폐희토류계 영구자석으로부터 희토류를 회수하는 연구는 많은 연구자들에 의해 활발하게 진행되었다[9-17]. 관련 습식연구를 크게 구분하여 보면 희토류계 영구자석 스크랩을 직접 산에 침출하여 희토류와 철 성분을 분리하는 실험과 스크랩 분말을 고온에서 산화배소하여 철 산화물 및 희토류 산화물로 변환시켜 철 산화물의 난용성 특성을 이용하여 각종 무기산에 희토류를 선택적으로 침출하여 회수하는 실험으로 나눌 수 있다. Lee et al.[10]은 희토류 자성분말 스크랩을 산화배소하지 않고 낮은 황산농도에서 침출하는 경우 희토류 및 철 성분의 침출율이 높기 때문에 추출 후 분리공정이 복잡하여 진다고 하였으며, 높은 황산농도에서는 $Nd_2(SO_4)_3$ 의 침전이 일어나 분리도는 향상하지만 산의 소모가 많다는 단점을 지적하였다. Liu et al.[11]은 영구자석에 옥살산만을 사용한 화학적 침출로 희토류 성분과 철 성분을 분리하는 공정을 제안하여 산의 소모를 줄였지만 침출 전 기계적 전처리 및 900 °C에서의 열처리로 인해 에너지 사용량이 증가하였다. Makarava et al.[12]은 건식제련공정의 열처리로 인한 에너지 손실을 지적하였으며, 이에 용매추출을 이용한 습식제련공정을 통한 자원회수를 제안하여 희토류성분을 95% 이상 회수하였다고 하였다. Yoon et al.[13]은 영구자석 스크랩을 500 °C 이상의 온도에서 산화배소를 실시하여 황산침출을 하였다. 황산침출을 통하여 얻어진 용액으로부터 황산나트륨을 사용하여 복염침전법으로 네오디뮴과 철 성분을 분리하여 각각 99.4% 그리고 95.7%로 회수하였다. 또한 Yoon et al.[14]의 다른 실험에서는 600 °C에서 산화배소하고 초산으로 90% 이상 네오디뮴을 침출 및 농축시켜 최종적으로 67.5%의 네오디뮴을 분리하였다. 이 경우, 네오디뮴의 회수율은 다른 무기산에 의해 침출하여 얻은 결과보다 적다는 단점이 있다. Jeon et al.[15]의 연구에서는 Nd-Fe-B계 영구자석 스크랩으로부터 파/분쇄-산화배소-황산침출-복염침전-수산화물전환-염산용해 공정으로 얻어진 고순도의 염화혼합희토류 수용액을 원료로 추출제 PC88A 및

희석제 케로신을 이용한 용매추출법으로 경희토류(Pr, Nd)와 중희토류(Tb, Dy)를 분리/정제하는 연구를 수행하였다. 이외에도 용매추출법 등에 따른 희토류 분리/정제 실험은 많은 연구자들이 수행하여 좋은 결과를 얻고 있다[15-19].

대부분의 희토류 함유 영구자석 스크랩으로부터 희토류를 회수하는 연구에서는 함유된 성분의 선택적 분리를 위하여 산화배소라는 공정을 실시한다. 그 이유는 하기 반응식 (1)과 (2)와 같이 네오디뮴 및 철 성분은 산화물로 변하고 철 산화물의 경우, 산에 잘 침출되지 않는 산화철로 전환하여 실험하는 것이 의미가 있기 때문이다. 또한 대부분의 연구는 희토류만을 회수하는 목적으로 실험을 실시하였으며, 다량으로 남아 있는 철 성분이 함유된 용액에 대한 회수 연구는 자세히 진행되고 있지 않았다.



본 연구에서는 기존 연구에서 에너지가 추가적으로 들어가는 산화배소를 하지 않고 희토류의 분리를 극대화하기 위하여 희토류 성분을 고상으로 침전할 수 있도록 황산농도 및 광액농도비를 조정하여 그 침출특성을 살펴보고 희토류와 철 화합물의 용해도 차이에 따른 분별결정법을 통하여 효율적으로 희토류 화합물을 분리 및 회수하는 연구를 실시하였다. 또한 최종적으로 여액으로 존재하는 철 성분의 경우, 황산염 결정 형태로 제조하여 그 분말 특성을 분석하여 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

황산침출에 사용된 폐영구자석 분말은 SR사에서 공급받은 Nd계 자성분말로 XRD (X-ray diffraction spectroscopy, XRD-6100, Shimadzu) 및 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, 4200 MP-AES, Agilent Tech.) 분석 결과 $Nb_2Fe_{14}B$ 결정상으로 네오디뮴이 약 29.5% 함유되어 있다. 화학조성은 Table 1에 나타내었으며, XRD 분석에 의한 결정상은 Figure 1에 나타내었다. 황산침출은 농도 별로 500 ml의 황산 용액에 60 °C의 반응 온도에서 광액농도 100 g L⁻¹, 200 g L⁻¹로 시료를 투입하여 실험하였다. 교반속도 및 침출시간은 250 rpm 및 3시간으로 고정하였다. 황산농도 및 시료 양에 따라 침출 잔사가 남게 되는 경우는 고액 분리하였으며, 고상은 건조 후 분말 특성을 살펴보았다. 액상의 경우에는 증발농축공정을 통해 생성된 결정을 다시 고액분리하여 희토류 및 철 성분을 분리하고자 하였으며, 분리 후 남아 있는 여액은 성분분석을 실

Table 1. Chemical composition of Nd-system permanent magnet scraps.

Elements	Fe	Nd	Dy	Pr
Composition (%)	66.43	29.48	2.64	1.45

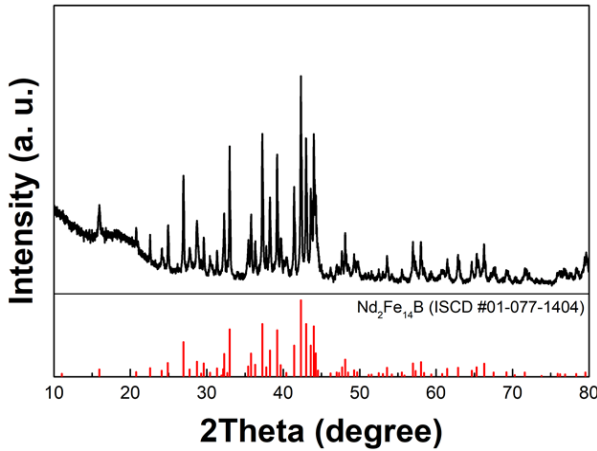


Figure 1. X-ray diffraction pattern of Nd-system permanent magnet scraps.

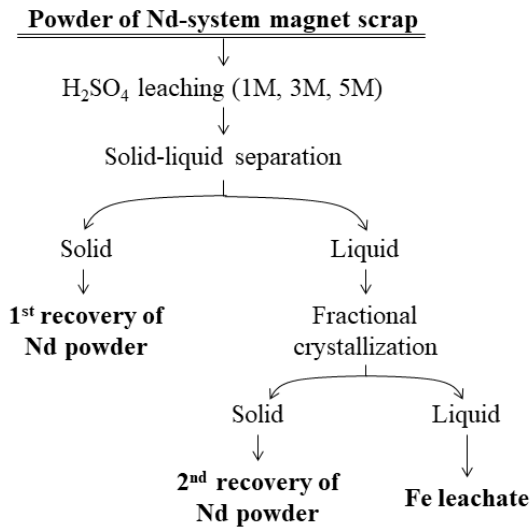


Figure 2. Experimental procedure for the rare earth elements recovery of waste Nd-system permanent magnet scraps.

시하였다.

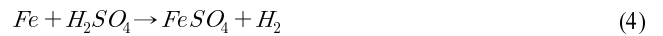
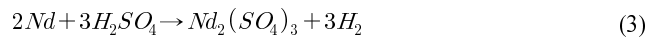
황산침출은 황산용액에 폐영구자석 분말을 투입과 동시에 격렬하게 반응하기 시작하였으며, 반응이 종료된 후 고상 및 액상

에 함유된 성분 분석은 XRF (X-ray florescence spectrometry, XRF, XRF-1800, Shimadzu)와 ICP-OES로 측정하였다. 본 실험의 공정 흐름도는 Figure 2에 나타내었으며, 최종적으로 회수된 분말은 XRD을 통해 석출물의 형상 및 결정상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐영구자석 분말의 침출

희토류 함유 폐영구자석 분말의 황산농도에 따른 침출율을 살펴보기 위하여 황산용액의 농도를 1M, 3M, 그리고 5M로 하였다. 광액농도는 100 g L⁻¹을 최저 수준으로 하였으며 그 후에는 200 g L⁻¹으로 침출하여 비교하였다. 네오디뮴 및 철과 황산과의 침출반응식은 식 (3), (4)와 같다.



황산용액에 희토류 함유 폐영구자석 분말을 서서히 첨가하면서 침출시키면 격렬한 발열반응이 일어나 온도가 급격히 올라가기 때문에 반응 동안에는 온도를 유지할 수 없지만, 3시간의 반응시간 동안 핫플레이트에서 약 60 °C로 최대한 유지시키면서 실험을 시행하였다. 황산용액의 농도 및 광액농도에 따른 침출 잔사에 대한 XRF 결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 100 g L⁻¹의 광액농도에서의 침출 잔사는 1M 및 5M 황산용액 농도의 경우 철 성분이 3M 황산농도에 비해 많은 희토류 및 철 성분의 황산화물로 되어 있었고, 3M의 황산농도에서는 철 성분이 거의 없는 희토류 황산화물의 성분이었다. 200 g L⁻¹의 광액농도 또한 희토류 및 철 성분의 비율만 차이가 날 뿐 100 g L⁻¹의 광액농도의 결과와 유사하게 분석되었다. 여기서 희토류를 회수하기에 효율적인 조건은 3M의 황산농도에서 100 g L⁻¹의 광액농도 조건이며 침출 시 희토류 성분/철 성분(REE/Fe)의 비가 약 243으로 분리 효율이 높았으며, 1차로 회수된 희토류 성분은 초기 스크랩과 황산침출 후 여액의 ICP 분석을 통해 약 96% 회수되었음을 확인하였다.

각 조건의 황산용액 농도에서 침출하여 얻은 잔사물이 원료

Table 2. Chemical composition of reaction residues from sulfuric acid leaching for Nd-system magnet scraps. (pulp density = 100 g L⁻¹)

Elements	Nd	O	S	Dy	Pr	Fe	etc	REE/100	REE/Fe
Composition (wt%) at 1M H ₂ SO ₄	33	7.9	6.1	4.4	1.9	45.3	1.4	39.3	0.9
Composition (wt%) at 3M H ₂ SO ₄	59.2	11	14.2	9.9	3.9	0.3	1.5	73.0	243.3
Composition (wt%) at 5M H ₂ SO ₄	27.4	9.4	11.9	4.9	1.6	44	0.8	33.9	0.8

Table 3. Chemical composition of reaction residues from sulfuric acid leaching for Nd-system magnet scraps. (pulp density = 200 g L⁻¹)

Elements	Nd	O	S	Dy	Pr	Fe	etc	REE/100	REE/Fe
Composition (wt%) at 1M H ₂ SO ₄	27.7	5.5	2.5	4.4	1.6	57.7	0.6	33.7	0.6
Composition (wt%) at 3M H ₂ SO ₄	66.5	6.7	8.3	9.6	3.6	3.8	1.5	79.7	21.0
Composition (wt%) at 5M H ₂ SO ₄	23	4.9	14.7	4	1.4	51.5	0.5	28.4	0.6

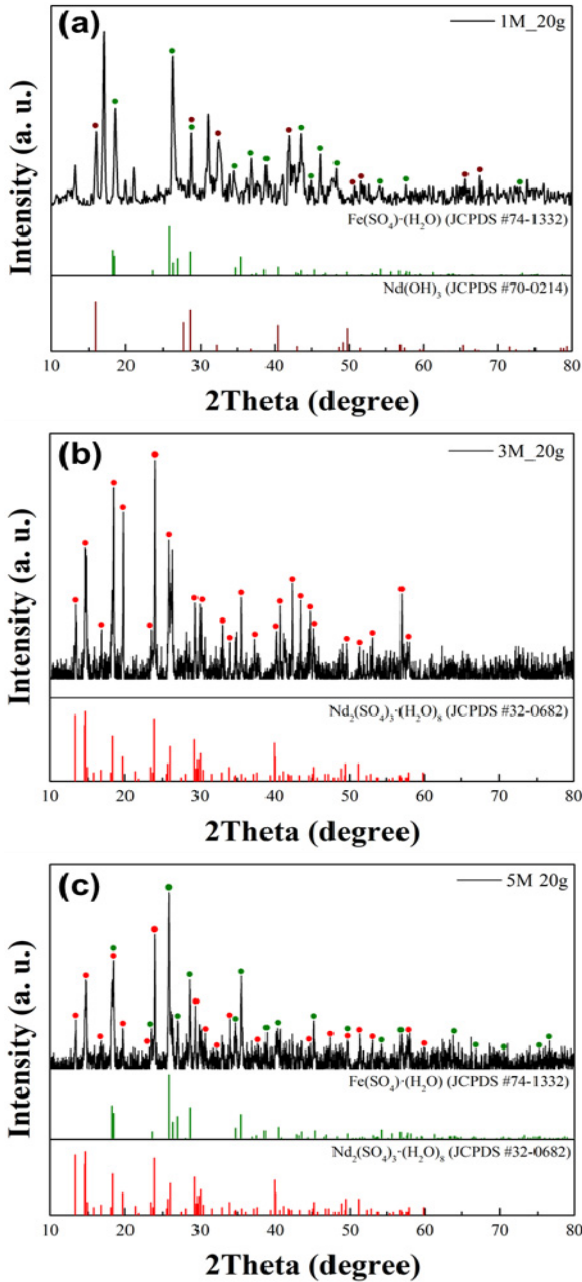


Figure 3. X-ray diffraction patterns of leaching residue at the condition of (a) 1M H₂SO₄, (b) 3M H₂SO₄, (c) 5M H₂SO₄. (pulp density = 200 g/L)

로 사용한 희토류 함유 폐연구자석 분말이 용해되지 않고 남은 미침출된 잔사물인지 아니면 소정의 황산용액에 침출되면서 새로 생성된 반응 생성물인지 확인하기 위하여 침출 잔사물에 대한 XRD 분석을 통하여 결정상을 분석하였다. 각 황산농도에 따른 잔사물의 XRD 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3(a)를 보면 1M 황산용액 농도에서는 Fe(SO₄)·(H₂O)의 결정이 생성되었고, 네오디뮴은 Nd(OH)₃ 결정으로 분리되었다. 황산용액에 폐연구자석 분말이 용해되는 과정에서 동정되지 않는 피크가 나타났으며 이는 반응이 일어나는 중에 형성된 완전하지 않은 결정으로 판단된다. Figure 3(b)를 보면 3M 황산

Table 4. Leaching rate and residue amount at the condition of 3M H₂SO₄.

Pulp density (g/L)	Residue amount (%)	Nd Leaching Rate (%)	Fe Leaching Rate (%)
100	54.0	33.1	80.2
200	66.4	51.8	96.0

용액 농도 및 광액농도 200 g L⁻¹의 조건에서 침출한 잔사물의 XRD 결과에 따르면 Nd₂(SO₄)₃·(H₂O)₈의 결정이 형성되어 석출되었음을 알 수 있었다. 이는 충분한 농도의 황산용액에 침출한 결과로 철은 모두 용해되고 네오디뮴과 황산용액이 반응하여 결정이 형성된 것으로 보인다. Figure 3(c)를 보면 5M 황산용액의 농도에서는 다시 Fe(SO₄)·(H₂O)의 결정이 형성되었고, 이는 황산용액의 농도가 짙어져 남아있는 SO₄²⁻와 철이 반응하여 침전된 것이며 3M 황산용액 농도와 같이 Nd₂(SO₄)₃·(H₂O)₈의 결정 또한 생성되었다. 이러한 결과는 Table 2와 Table 3의 XRF 분석 결과에서 보듯이 1M 황산용액 농도에서 철이 57.7 wt% 침출되었고, 3M 황산용액 농도에서는 3.8 wt%로 극소량이며, 5M 황산용액 농도에서 51.5 wt%로 다시 생성된 것으로 보아 XRF 결과와도 일치하는 경향성을 보였다. 또한, 원료로 사용한 희토류 함유 폐연구자석 분말의 XRD 피크와 일치하지 않는 것으로 확인되었다.

따라서 얻어진 고품물은 결정상의 결과로 유추하여 보면 미침출된 잔사물이 아니라 폐연구자석 분말이 황산용액의 농도에 따라 침출되면서 반응하여 얻어진 반응 생성물로 판단되며(이후 반응 생성물이라 명기함), 상기 XRF의 결과에서 언급하였듯이 여기서 희토류를 회수하는 효율적인 조건으로 3M 황산용액 농도에서 100 g L⁻¹의 광액농도에서 희토류 황산화물 형태의 결정상으로 얻을 수 있다.

그 다음 광액농도 100 g L⁻¹ 및 200 g L⁻¹의 조건에서 3M 황산용액 농도에서 침출에 따른 반응생성물의 양과 네오디뮴 및 철 성분의 침출율을 확인하였으며, 이를 Table 4에 나타내었다. XRF의 결과에서 보듯이 핵심 희토류 성분인 네오디뮴의 침출율은 약 33%이며, 철 성분의 침출율은 상대적으로 높은 80.2%로 얻어졌다. Lee et al.[8]의 연구에 의하면 네오디뮴의 침출율은 황산용액의 농도가 높아짐에 따라 증가하다가 2.5M 이상의 황산농도에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며, 철의 침출율은 지속적으로 증가하였다고 보고하였다. 네오디뮴의 침출율 감소는 SO₄²⁻의 증가에 의해 네오디뮴과의 반응에 의해 생성된 Nd₂(SO₄)₃의 용해도가 감소되어 침전되었기 때문이라고 하였다. 네오디뮴 설페이트(Nd₂(SO₄)₃, Neodymium(III) sulfate)의 물에 대한 용해도는 8 g/100 ml (20 °C)이고, 철 설페이트 6수화물(FeSO₄·6H₂O, iron(II) sulfate)은 29.51 g/100 ml (25 °C)으로 약 3.7배 정도 차이가 난다. 이에 용해도 차이를 제어하면 네오디뮴과 철 성분을 효율적으로 분리할 수 있다고 판단된다. 실제로 Lee et al.[8]이 실행한 실험에서는 네오디뮴 설페이트의 황산용액에서의 용해도를 측정하였다. 황산용액의 농도가 증가함에 따라 용해도가 최댓값을 보인 후 다시 감소하는 이유를 Nd₂(SO₄)₃의 용해도가 감소되었기 때문이라 보고하였다.

Table 5. ICP analysis result of the separated filtrate after sulfuric acid leaching (pulp density = 100 g L⁻¹)

Elements	pulp density	Nd (ppm)	Dy (ppm)	Pr (ppm)	Fe (ppm)	Total (ppm)	Fe/Total (%)
Composition (%) at 1M H ₂ SO ₄	100 g L ⁻¹	13,545	1,663	9	46,354	61,571	75.3
	200 g L ⁻¹	12,087	999	13	36,497	49,596	73.6
Composition (%) at 3M H ₂ SO ₄	100 g L ⁻¹	12,189	1,752	10	66,612	80,538	82.7
	200 g L ⁻¹	20,511	2,411	11	85,608	108,541	78.9
Composition (%) at 5M H ₂ SO ₄	100 g L ⁻¹	6,207	660	7	42,946	49,820	86.2
	200 g L ⁻¹	7,419	786	10	47,714	55,929	85.3

Table 6. XRF analysis result of chemical composition of reaction residues from fractional crystallization method (pulp density = 100 g L⁻¹)

Elements	Nd	O	S	Fe	etc	REE/100	REE/Fe
Composition (wt%) at 3M H ₂ SO ₄	2.4	14	11.5	71	6.9	2.4	0.03

3.2. 분별결정 실험

3M 황산용액 농도에서 침출한 후 고액분리를 통하여 반응 생성물을 분리하고 남은 여액을 대상으로 희토류와 철 성분의 효율적인 분리에 대한 실험을 위하여 여액에 대한 성분분석을 하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 반응 생성물로 희토류황산화물 결정 회수 후에도 여액에는 희토류 성분이 존재한다. 3M의 황산용액농도 및 100 g L⁻¹의 광액농도에서 침출시키고 고액 분리한 여액의 경우, 약 17~21%의 희토류 함량이 포함되어 있다. 이 황산여액에 함유된 희토류를 철 성분과 분리하기 위하여 분별결정을 통하여 희토류를 회수할 수 있는지 확인하여 보았다.

분별결정은 증발농축 실험을 통해 실시하였으며 증발 후 생성된 고상과 여액을 분리하여 각각 XRF, XRD 및 ICP 분석을 통해 성분분석을 하였다. 3M 농도의 황산용액을 이용하여 침출 후 남은 여액의 약 29% 증발시켰을 때부터 고상이 형성되었으며 최종적으로 59% 증발시킨 후 고액분리를 하였다. 최초로 고상이 형성되었을 때는 매우 소량의 미세한 입자로 이루어져 고

Table 7. ICP analysis result of the separated filtrate after fractional crystallization (pulp density = 100 g L⁻¹)

Elements	Nd (ppm)	Dy (ppm)	Pr (ppm)	Fe (ppm)	Total (ppm)	Fe/Total (%)
3M H ₂ SO ₄	1,745	245	55.1	24,183	26,228	92.2

액분리가 어려웠으며 이후 59% 까지 증발한 후 고액분리가 이루어졌다. 고액분리 후 고상의 XRF 분석 결과를 Table 6에 나타내었다. 증발농축 실험을 통해 생성된 고상은 철 성분이 71.0 wt% 검출되었고 네오디뮴은 2.4 wt%로 소량만이 검출되었다. 이는 1차적으로 황산침출을 통해 희토류 성분이 반응생성물로 분리되었고 2차적으로 증발농축에 의해 철 성분이 분리된 것으로 판단된다. 이렇게 분리된 철 성분의 결정을 확인하기 위하여 XRD 분석을 시행하였고 이를 Figure 4에 나타내었다. XRD 결과를 보면 결정상은 Fe(SO₄)·(H₂O)로 확인되었으며 XRF 결과와 일치하는 철 화합물로 분석되었다.

또한 황산침출 이후 희토류 성분이 여액으로 남아있었기 때문에 2차로 분리한 여액에 희토류 성분이 함유되어 있을 것이라 판단하여 여액의 ICP 분석을 실시하였고 이를 Table 7에 나타내었다. 분석결과 여액에는 92.2%의 철 성분이 남아있었고 희토류 성분은 7.8% 정도로 함유되어 있었다. 이는 앞선 황산침출과 증발농축 실험에서 분리되지 않은 잔량으로 판단된다. 최종적으로 황산침출을 통해서 네오디뮴이 고상으로 분리되었으며 분별결정을 통해서 철 화합물을 분리해낼 수 있었다.

본 논문에서 최종적으로 폐영구자석 분말에서부터 희토류 성분은 99.4% 회수되었음을 확인하였다. 기존의 산화배소 공정을 실시한 Yoon et al.[13]은 영구자석 스크랩을 500 °C 이상의 온도에서 산화배소하여 네오디뮴과 철 성분을 분리하여 각각 99.4% 그리고 95.7%로 회수하였다. 기존의 산화배소 공정단계 없이 본 논문에서는 황산침출에서 황산농도와 광액농도를 변수로 하여 조절하였고, 이후 분별결정법을 통하여 희토류와 철 성분을 회수하였다. 산화배소의 열처리 단계에서 소모되는 에너지가 절감되었으며, 회수율 차이가 없는 것은 유의미한 결과로 보이며 습식공정만으로 희토류와 철 성분을 회수하는데 있어 가능성을 확인하였다.

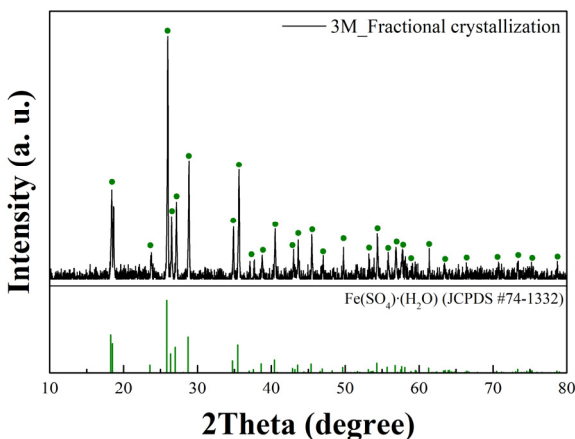


Figure 4. X-ray diffraction patterns of solid phase after fractional crystallization.

4. 결론

희토류가 다량 함유된 폐영구자석으로부터 희토류를 회수하

기 위하여 기존의 산화배소 공정을 거치지 않고 황산용액에 침출하고 생성 반응물에 대한 결정상을 분석하였으며, 고액분리를 통하여 얻어진 여액으로부터 용해도 차이를 이용한 분별결정법을 수행하였다.

1) 여러 가지 농도의 황산용액으로 침출하여 얻어진 반응 생성물의 경우, 3M 황산용액 농도로 침출하였을 때 철 성분이 제일 적은 회토류 황산화물을 얻을 수 있었다.

2) 1M 황산용액 농도에서 침출한 반응 생성물은 $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 와 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 결정의 혼상으로 분석되었고 3M의 황산농도에서 침출한 황산화물의 결정상은 $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ 로 철 성분 피크가 없는 단상으로 분석되었다. 5M의 황산농도에서 침출한 반응 생성물은 $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 와 $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ 결정의 혼상으로 분석되었다.

3) 황산침출 후 여액을 분별결정법을 통해 분리한 결과 생성된 고상은 $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 결정으로 확인되었으며 여액의 성분 분석결과 회토류 성분이 거의 없는 철 성분으로 분석되었다.

4) 분별결정 후 여액의 ICP 분석결과 네오디뮴 성분은 7.0배 응축되었고 철 성분은 2.8배 응축된 것으로 증발농축 결과가 나왔으며 또한 여액에 네오디뮴 성분이 85.7% 감소한 것으로 분석되었다.

5) 기존 연구에서 산화배소 공정 후 회토류 성분의 회수율은 약 95~99% 이었으며, 본 논문에서 산화배소 공정 없이 회토류 성분의 회수율은 약 99.4%로 확인되었다.

6) 황산농도 및 광액농도를 조절하여 1차적으로는 네오디뮴 화합물을 분리하였고 2차적으로 철 화합물을 분리하였으며 산화배소 공정단계 없이 자원회수 할 수 있는 가능성을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 2021년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(클린팩토리 기술개발사업 No. 20015769).

References

- The Information Network Report, "Rare Earth Elements in High-Tech Industries: Market Analysis And Forecasts Amid China's Trade Embargo," 8740 Lyon Valley Road New Tripoli, PA 18066 (2019).
- Innopolis Foundation Report, "Market of Permanent Magnet," (2018).
- Zhang, Y., Gu, F., Su, Z., Liu, S., Anderson, C., and Jiang, T., "Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Review," *Metals*, **10**(6), 841 (2020).
- Mochizuki, Y., Tsubouchi, N., and Sugawara, K., "Selective recycling of rare earth elements from Dy containing NdFeB magnets by chlorination," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**(6), 655-662 (2013).
- Kim, B. J., Kim, H. S., Yoon, H. S., Cho, B. G., and Hur, T., "An Eco-efficiency Analysis of Nd Permanent Magnet Recycling," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **22**(2), 55-61 (2013).
- Kim, B. R., Ahn, N. K., Lee, S. W. and Kim, D. W., "A Study on the Separation of Cerium from Rare Earth Precipitates Recovered from Waste NiMH Battery," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **28**(6), 3-10 (2019).
- Kim, D. W., Kim, B. R., and Choi, H. L., "Synthesis of Rare Earth Oxide from $\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by Ion Substitution Reaction," *J. of The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, **57**(5), 405-412 (2020).
- Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W., and Lee, J. Y., "Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste," *J. Clean. Prod.*, **267** 122048 (2020).
- Qi, D., "Hydrometallurgy of Rare Earths: Extraction and Separation," *Elsevier, Radarweg 29*, Amsterdam, Netherlands, (2018).
- Lee, J. C., Kim, W. B., Jeong, J. K., and Yoon I. J., "Extraction of Neodymium from Nd-Fe-B Magnet Scraps by Sulfuric Acid," *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, **36**(6), 967-972 (1998).
- Liu, Q., Tu, T., Guo, H., Cheng, H., and Wang, X., "High-efficiency simultaneous extraction of rare earth elements and iron from NdFeB waste by oxalic acid leaching," *J. Rare Earths*, **39**(3), 323-330 (2021).
- Makarava, I., Kasach, A., Kharyton, D., Kurilo, I., Laatikainen, M., and Repo, E., "Enhanced acid leaching of rare earths from NdCeFeB magnets," *Miner. Eng.*, **179**, 107446 (2022).
- Yoon H. S., Kim, C. J., Lee, J. Y., Kim, S. D., Kim, J. S., and Lee, J. C., "Separation of Neodymium from NdFeB Permanent Magnetic Scrap," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **12**(6), 57-63 (2003).
- Yoon H. S., Kim, C. J., and Kim, J. S., "Recovery of Neodymium from NdFeB Oxidation-Roasting Scrap by Acetic Acid Leaching," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **13**(6), 43-48 (2004).
- Jeon, S. B., Son, I. J., Lim, B. C., Kim, J. M., Kim, Y. J., Ha, T. G., Yoon, H. S., Kim C. J., and Chung, K. W., "Solvent Extraction of Light (Pr, Nd) and Medium (Tb, Dy) Rare Earth Elements with PC88A of Rare Earth Chloride Solution from Waste Permanent Magnet," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **27**(3), 8-15 (2018).
- Sun, P. P., Seo, H., and Cho, S. Y., "Recovery of neodymium, dysprosium, and iron from spent mobile phone camera module magnets through a hydrometallurgical method" *Miner Eng.*, **163**, 106772 (2021).
- Jeon, J. H., Yoon, H. S., Kim C. J., Chung, K. W., and Jyothi, R. K., "Environmentally sound technology development for processing of rare earth elements from waste permanent magnets synthetic leach solution s: recovery and separation

- perspectives,” *Sep. Purif. Technol.*, **275**, 119225 (2021).
18. Niam, A. C., Wang, Y. F., Chen S. W., Chang, G. M., and You, S. J., “Simultaneous recovery of rare earth elements from waste permanent magnets (WPMs) leach liquor by solvent extraction and hollow fiber supported liquid membrane,” *Chem. Eng. Proces.: Process Intensification*, **148**, 107831 (2020).
19. Yang, Y., Lan, C., Guo, L., An, Z., Zhao, Z., and Li, B., “Recovery of rare-earth element from rare-earth permanent magnet waste by electro-refining in molten fluorides,” *Sep. Purif. Technol.*, **233**, 116030 (2020).