

연구논문

공용용매를 활용한 폐 NdFeB 자석으로부터 희토류 침출 거동

김리나^{1,2} · 허서진^{1,2} · 윤호성^{1*} · 김철주¹ · 이수경¹ · 정경우^{1,2}¹한국지질자원연구원 자원활용연구본부, ²과학기술연합대학원대학교 자원공학전공

Leaching Behavior of Rare Earth Elements from Waste NdFeB Magnets Utilizing Deep Eutectic Solvents

Rina Kim^{1,2}, Seojin Heo^{1,2}, Ho-Sung Yoon^{1*}, Chul-Joo Kim¹, Sugyeong Lee¹ and Kyeong Woo Chung^{1,2}¹Resources Utilization Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, Korea²Resources Engineering, University of Science and Technology, Daejeon, Korea

*Corresponding Author. Ho-Sung Yoon, hsoon@kigam.re.kr, Resources Utilization Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, Korea

Received

11 September 2023

Final version Received

17 October 2023

Accepted

26 October 2023

Abstract

The leaching behavior of a rare earth element, neodymium, from waste NdFeB magnets using deep eutectic solvents (DESs) was investigated. Eight different DESs were prepared for leaching tests. The basic tests were conducted on Nd and Fe compounds, Nd₂O₃, Fe, and Fe₂O₃. Using GUC-LAC, ChCl-LAC, and EG-MA, Nd₂O₃ was leached by 64-100%. With the three DESs, Fe exhibited a leaching efficiency of over 94% in all DESs, while that of Fe₂O₃ remained low at <7%. Based on the results, leaching tests were conducted on NdFeB magnets with and without oxidative roasting. The leaching efficiencies of Nd and Fe significantly decreased after the roasting, at 27% and 4.7%, respectively. This was attributed to the formation of NdFeO₃ during the roasting. Therefore, to selectively recover Nd from NdFeB magnets, the application of the appropriate pre-treatment method is necessary, prioritizing the separation of individual oxides to Nd₂O₃ and Fe₂O₃.

Key words : rare earth elements, NdFeB magnet, deep eutectic solvents (DESs), leaching, recycling

요약

폐 NdFeB 자석으로부터 공용용매를 활용한 희토류 침출 거동 연구를 수행하였다. 8개의 공용용매를 제조하여 Nd₂O₃, Fe, Fe₂O₃ 등 Nd, Fe 화합물에 대한 기초 침출 거동 실험을 우선 수행하였다. Nd₂O₃에 대한 침출 결과 GUC-LAC, ChCl-LAC, EG-MA 등 3가지 공용용매를 침출제로 사용 시 64-100%의 Nd 침출율을 획득하였다. 해당 3개의 용매를 사용하여 Fe, Fe₂O₃에 대한 침출을 수행한 결과, Fe는 모든 용매에서 94% 이상의 높은 침출율을 나타낸 반면, Fe₂O₃는 용매에 상관없이 침출율이 7% 이하로 낮게 나타났다. 기초 연구 결과를 토대로 NdFeB 자석에 대해 산화배소 유무에 따른 침출 실험을 수행한 결과 산화배소 후 NdFeO₃ 복합 산화물 형성으로 인해 Nd, Fe의 침출율이 각각 27%, 4.7%로 전처리하지 않은 자석의 침출에 비해 현저히 낮은 수준을 나타내었다. 따라서 NdFeB 자석에서 Nd를 선택적으로 회수하기 위해서는 적절한 전처리 방법의 적용을 통해 Nd₂O₃ 및 Fe₂O₃와 같이 각 산화물로의 상분리가 우선 진행되어야 함을 확인하였다.

주요어 : 희토류, NdFeB 자석, 공용용매, 침출, 재활용

서 론

전 세계적으로 2050 탄소중립(Net-zero) 달성에 대한 요구가 높아지면서 이와 관련된 재생에너지, 친환경차, 고효율 기기 등 청정에너지 분야 산업의 규모가 확장되고 있다. 특히 2050년에는 탄소중립 목표 달성 전제 하에 전체 에너지믹스 중 재생에너지의 비율이 약 80%까지 증가할 것으로 예측되고 있으며 재생에너지 중 풍력발전의 비율이 50% 이상 차지할 것으로 보인다(BloombergNEF, 2022a). 또한 전 세계 전기차 판매량은 2021년 675만 대 대비 2050년 8천만 대로 10배 이상 증가할 것으로 예상되고 있다(BloombergNEF, 2022b). 이와 같은 재생에너지 및 전기차에서 공통적으로 소요될 수 있는 부품 중 하나인 모터에는 고자력을 가진 NdFeB 영구자석이 장착된다. 이 산업분야의 확장과 함께 NdFeB 자석을 구성하는 희토류의 수요 또한 급증할 것으로 보이는데, U.S. DOE(2022)에 따르면 글로벌 NdFeB 자석의 수요는 2020년 119,000 톤에서 2050년 753,000 톤으로 6배 이상 증가할 것으로 예상된다. 이와 같은 희토류의 폭발적인 수요 증가를 충족시키기 위해 희토류 생산량 증가 또한 필요한 상황이다. 그러나 광산 생산의 경우 신규 생산이 이루어지기까지 오랜 기간이 소요되기 때문에 희토류의 급격한 수요 증가를 감당하기는 어려울 수 있다. 따라서 NdFeB 자석이 장착되어 있는 폐기물(예. 폐 전기차, 폐 풍력발전 터빈, 폐 HDD 등)로부터 희토류를 재활용할 수 있는 기술을 선제적으로 확보할 필요성이 있다. 또한 최근 기업에 대한 ESG 경영 요구가 높아지고 있는 만큼 친환경적인 기술을 적용한 폐 NdFeB 자석 재활용 기술 개발이 필요하다.

기존 영구자석으로부터의 희토류 회수는 일반적으로 배소·하소를 이용한 전처리 후 습식제련법인 산 침출을 통해 높은 침출율을 획득한다(Önal *et al.*, 2017; Kumari *et al.*, 2018). 열처리된 NdFeB 자석을 염산으로 침출 시 Nd, Pr, Dy 모두 98%의 높은 침출율을 보였으며 nitration 및 하소된 자석을 수침출하여 Nd, Pr, Dy, Gd 모두 100%에 달하는 침출율을 얻은 것으로 나타난다. 또한 모두 주요 불순물인 철로부터의 희토류 선택적 침출이 가능하였다. 산화 배소 후 황산 침출 시에는 불순물 철이 희토류와 함께 침출되는 문제가 있었으나 Na₂SO₄를 첨가하여 Nd와 Dy의 복염 침전을 통해 분리가 가능하였다(Yoon *et al.*, 2017). 이처럼 기존의 산 침출을 이용한 영구자석의 재활용의 경우 영구자석에 포함된 대부분의 희토류가 90% 이상의 침출율을 보이며 주요 철 불순물을 제거할 수 있다는 장점을 가진다. 그러나 기존 공정의 경우 침출 단계에서 소모되는 산이 많고 폐액을 환경적으로 처리하는 것이 어렵다는 단점이 있다.

이에 본 연구에서는 최근 친환경 용매로 각광받고 있는

공용용매(Deep eutectic solvents, DESs)를 사용한 침출 연구를 수행하였다. 공용용매는 비수성 용매로 수소결합받개(Hydrogen bond acceptor, HBA)와 수소결합주개(Hydrogen bond donor, HBD)의 착물화(complexation)를 통해 형성되어 낮은 녹는점을 가지며 단순한 혼합으로 제조 가능하여 쉽게 사용할 수 있다는 장점이 있다(Seo and Park, 2015). 또한 희토류의 선택적 침출이 어렵고 침출 공정 1회 진행 후 다량의 산성 폐수를 발생시키는 무기산 침출방법과 달리 DES를 침출제로 사용 시 희토류별 선택적 침출이 가능하고 용매를 수 회 재사용할 수 있는 것으로 알려져 있어(Liu *et al.*, 2020) 공정의 친환경성 및 경제성을 높일 수 있는 장점이 있다. Choline chloride(ChCl)를 수소결합받개로 사용하여 희토류 탄산염에 대한 침출 시험을 수행한 결과, 높은 원자값을 가지는 희토류의 선택적 침출이 가능하였고 이는 바스트네사이트광을 이용한 침출 실험에도 같은 결과를 나타내었다(Entezari-Zarandi and Larachi, 2019). 반면 산화 희토류 침출에 guanidine hydrochloride(GUC)를 수소결합받개로 사용한 경우 원자값이 높아질수록 낮은 침출율을 보여 La의 선택적 침출이 가능하였다(Yan *et al.*, 2021). 공용용매를 이용한 침출은 수소결합받개 및 수소결합주개 조합에 따라 다른 분리효율을 가진다. NdFeB 자석의 침출에 GUC를 사용한 경우 젖산(Lactic acid, LAC)을 수소결합주개로 사용했을 때 Fe 대비 가장 높은 Nd의 분리계수(separation factor)를 얻을 수 있었고, ChCl을 수소결합받개로 사용한 연구의 경우 Fe 및 다른 원소(Dy, Pr, B, Gd, Co) 등이 함께 침출되어 추가적인 용매 추출 공정을 통하여 Nd 및 Dy를 분리하였다(Riñó *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2020). 석탄 비산재로부터의 희토류 침출 연구에서는 pTSA(para Toluene Sulphonic Acid monohydrate)가 LAC을 이용한 공용용매보다 더 높은 침출율을 보였고 경희토류가 중희토류보다 높은 침출율을 나타내었다(Karan *et al.*, 2022). 이처럼 선행연구에서 공용용매를 통해 희토류 침출이 가능하다는 결과를 얻었으나, 대상 시료 및 사용하는 수소결합받개와 수소결합주개에 따라 침출율 및 분리효율에 변화가 있으므로 대상 시료에 따른 최적 침출 조건을 찾기 위해서는 각 시료에 따른 연구가 필요하다.

본 연구에서는 공용용매를 활용한 NdFeB 자석으로부터 희토류의 침출 실험을 수행하였다. NdFeB 자석의 기초 침출 거동을 파악하기 위하여 NdFeB 자석을 비롯하여 희토류 및 철 산화물, 철 금속에 대한 침출 연구가 수행되었다. 본 연구에서 회수를 목표로 하는 희토류는 Nd에 한정하였다. 3개의 수소결합받개(ChCl, GUC, 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol, EG)) 및 6개의 수소결합주개(LAC, 말산(malic acid), 글리콜산(glycolic acid), 말론산(malonic acid), 옥살산(oxalic acid), 말레산(maleic acid, MA))를 이

용한 실험을 통해 NdFeB 재활용에 최적화된 공용용매 조건을 살펴보았다. 또한 NdFeB 자석으로부터 희토류의 선택적 침출 가능성과 이를 위해 적절한 형태의 자석 전처리 조건에 대한 고찰을 수행하였다.

실험방법

시료 특성

NdFeB 자석의 기초 침출 거동을 파악하기 위한 실험을 수행하기 위해 자석의 구성 성분인 Nd 및 Fe의 여러 화합물 형태에 대한 공용용매 침출을 수행하였다. 이에 사용된 Nd, Fe 화합물은 Nd_2O_3 , Fe, Fe_2O_3 이며 상세한 정보는 Table 1과 같다.

연구에 사용된 폐 NdFeB 자석은 국내의 자석 가공업체로부터 획득하였다. 표면 코팅 제거 및 탈자가 완료된 자석에 대하여 조 크리셔를 사용하여 파쇄한 후 롤밀과 vibrating cup mill로 분쇄하였다. 분쇄완료 후 시료의 입도는 D_{50} 기준 $17\ \mu\text{m}$ 인 것으로 측정되었다. 침출 실험에는 해당 자석 시료 중 325 mesh ($44\ \mu\text{m}$) 이하의 입도를 가지는 산물만을 분리·회수하여 사용하였다. Table 2에 자석 시료의 화학 성

Table 1. Nd and Fe compounds used for DES leaching tests

Compound	Purity (%)	Company
Nd_2O_3	99.9	Alfa Aesar, US
Fe	98	Alfa Aesar, US
Fe_2O_3	Chemical pure	Junsei, Japan

Table 2. Chemical content of the waste NdFeB magnet

Elements	Fe	Nd	Dy	Tb
Content (wt%)	68.3	28.3	2.65	0.55

Table 3. Preparation conditions of DESs used for leaching tests

HBA (mole)	HBD (mole)	Temperature (°C)
ChCl (1)	LAC (2)	70
GUC (1)	LAC (2)	70
ChCl (1)	Malic acid (1)	80
ChCl (1)	Glycolic acid (3)	70
GUC (1)	Glycolic acid (2)	70
ChCl (1)	Malonic acid (1)	80
ChCl (1)	Oxalic acid (1)	80
EG (4)	MA (1)	60

분 구성을 나타냈다. Fe가 68%, Nd가 28%로 약 7:3으로 함유되어 있어 전형적인 NdFeB 자석의 구성 비율을 나타내는 것으로 확인되었다. 이와 함께 중희토류 원소인 Dy와 Tb도 소량 함유되어 있는 것으로 분석되었다.

공용용매 제조

공용용매로는 금속 산화물의 침출에 적합한 것으로 알려진 Type III 용매를 사용하였다(Smith *et al.*, 2014). 본 연구에 사용된 용매 제조 조건은 선행연구에서 참고하였다(Smith *et al.*, 2014; Riaño *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2020). 3개의 수소결합받개와 6개의 수소결합주개를 사용하여 Table 3과 같이 8가지의 용매를 제조하여 실험에 사용하였다. 공용용매 제조 시 수소결합받개와 수소결합주개를 Table 3에 나타난 몰수만큼 투입하고 설정된 온도($60 - 80^\circ\text{C}$) 하에서 균질한 상태가 될 때까지 교반하였다. 균질한 상태로 만들어진 용매는 상온까지 식혀 액체상이 유지되는지 확인한 후 침출 실험에 사용하였다.

공용용매 침출

제조된 공용용매를 사용하여 Nd, Fe 화합물 및 NdFeB 자석에 대한 침출 실험을 수행하였다. 반응기로는 50 ml 용량의 유리 바이알을 사용하였으며 30 g의 DES에 0.3 g의 시료를 투입하여 1:100의 고액비 하에서 침출하였다. 온도는 70°C 로 설정하여 5시간 동안 반응을 진행하였으며 용매와 고체시료의 균질한 교반을 위해 수조 형태의 초음파 세척기(Jeiotech, UCP-10, 300W)를 이용하여 바이알에 초음파를 가해주었다.

침출이 완료된 후 원심분리기를 사용하여 17000 rpm, 20 분 조건으로 고액분리를 진행하였으며 분리된 상등액은 다시 한 번 필터에 여과하여 최종 침출액을 획득하였다. 침출액은 2% 질산에 희석하여 ICP-OES(Perkin Elmer, OPTIMA 8300)로 금속 성분의 정량 분석을 수행하였다. 침출 잔사는 회수한 후 왕수(염산:질산 = 3:1)로 분해하여 잔사에 남아있는 금속 농도를 또한 ICP-OES로 측정하였다. 분석 결과를 토대로 각 금속의 침출율(L)은 식 (1)과 같이 계산하였다. 이 때, 식 (1)에서 M_L 과 M_R 은 각각 침출액과 침출 잔사 내의 목적 금속 함량(g)을 나타낸다.

$$L(\%) = \frac{M_L}{M_L + M_R} \times 100 \quad (1)$$

결과 및 고찰

NdFeB 자석의 침출에 사용가능한 공용용매를 선택하기 위해 자석의 주 성분인 Nd 및 Fe 화합물에 대한 침출 실험

을 우선적으로 수행하였다. 특히Nd의 침출 여부가 중요한 요소이므로 Nd₂O₃를 첫번째 대상 물질로 설정하고 적절한 공용용매를 탐색하는 실험을 수행하였다. 따라서 제조된 모든 공용용매에 대하여Nd₂O₃ 침출 실험을 수행하였으며 침출 결과는 Fig. 1과 같다. 실험에 사용된 공용용매 중 GUC-LAC, ChCl-LAC, EG-MA 등 3가지 용매에서 Nd 침출율이 각각 100%, 64%, 100% 등으로 침출 가능성을 나타내었다. 이와 같은 공용용매에 의한 금속 산화물의 침출 원리는 현재까지도 많은 연구자들에 의해 규명 중에 있다. 선행연구에 의하면 chloride 계열 수소결합반개 기반의 공용용매인 GUC-LAC 및 ChCl-LAC에서의 희토류 침출은 Cl⁻ 이온과 금속 양이온의 결합에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다(Liu *et al.*, 2020). EG-MA 공용용매 사용시에는 용매의 산성도가 희토류 산화물의 침출에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며(Chen *et al.*, 2019), 용매의 온도가 높아질수록 EG-MA 공용용매로부터 방출되는 수소이온의 농도가 증가하여 희토류 산화물의 침출을 향상시키는 효과가 있는 것으로 보고되었다(Yang *et al.*, 2024).

위의 3개 용매를 제외한 공용용매 사용 시에는 희토류 침출율이 높지 않게 나타나 그 원인을 살펴보았다. Chloride 계열의 수소결합반개인 GUC와 ChCl을 사용한 경우 LAC를 수소결합주개로 사용했을 때에만 Nd 침출율이 현저하게 증가하는 것으로 나타났으며 그 외chloride를 함유한 공용용매 사용 시에는Nd 침출율이 10% 이하로 나타났다. 침출이 잘 되지 않은 용매들은 Table 4와 같이 대체적으로 점도가 매우 높은 경향이 있었는데, 높은 점도로 인해서 물질 전달이 원활하게 일어나지 않아 침출율이 낮은 것으로 판단된다. 예외적으로 GUC-Gly와 ChCl-Oxalic 공용용매의 경우 낮은 점도 및 수소결합주개로 사용된 글리콜산 및 옥살산의 낮은 pKa 값 등 희토류 침출에 유리할 수 있는 조건에도 불구하고 침출율이 낮게 나타났는데, 공용용매 형성

과정에서 금속 양이온과 결합할 수 있는Cl⁻ 이온 및 수소결합주개에서 유래한 수소이온의 자유도가 감소한 것이 원인일 수 있다(Yan *et al.*, 2021). 본 실험 결과로부터 Nd 침출이 가능한GUC-LAC, ChCl-LAC, EG-MA 등 3가지 용매를 선택하여 후속 실험을 진행하였다.

위의 실험에서Nd의 침출이 가능한 것으로 파악된 3개의 공용용매에 대해서 Fe 화합물에 대한 침출 실험을 수행하였다. Fig. 2와 같이 용매 종류에 따라 다소 차이는 있으나 금속 Fe의 경우 CC-LAC 94%, GUC-LAC 99%, EG-MA 100% 등 높은 침출율을 나타냈다. 반면에Fe₂O₃는CC-LAC 3.6%, GUC-LAC 6.8%, EG-MA 0.5%로 전반적으로 침출율이 7% 이하로 매우 낮게 측정되었다. 본 결과를 토대로 NdFeB 자석으로부터 Nd를 선택적으로 회수하기 위해서는 Fe가 금속 상태가 아닌 산화된Fe₂O₃ 상태로 전환되어야 함을 파악할 수 있었다. 또한 금속 철의 공용용매 침출 시에는 금속의 용해 과정에서 수소 가스가 발생되어EG-MA를 제외한 점도가 높은GUC-LAC 및 ChCl-LAC 공용용매로부터 대기 중으로 원활하게 빠져나오지 못하고 이물질 상태를 만드는 것이 확인되었다. 이에 금속 Fe가 시료에 존재할 경우 반응 완료 후 침출액을 회수하지 못하는 문제 또한 있는 것으로 나타났다. 따라서 Fe로부터 Nd를 선택적으로

Table 4. Viscosity of the DESs used for leaching tests

DES	Viscosity (cP)	Reference
GUC-LAC	133.5	This work
ChCl-LAC	212.4	This work
GUC-Gly	147	Liu <i>et al.</i> , 2020
ChCl-Gly	779.4*	Yan <i>et al.</i> , 2021 (*ChCl:Gly = 1:1)
ChCl-Malic	494.3**	Škulcová <i>et al.</i> , 2017 (**at 80°C)
ChCl-Malonic	1084.15	Jangir <i>et al.</i> , 2021
ChCl-Oxalic	126.1	Škulcová <i>et al.</i> , 2017
EG-MA	38.2	This work

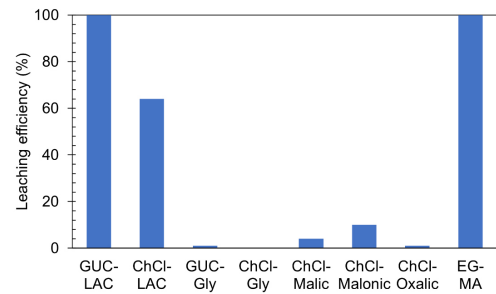


Fig. 1. Basic leaching results of Nd₂O₃ in different DESs.

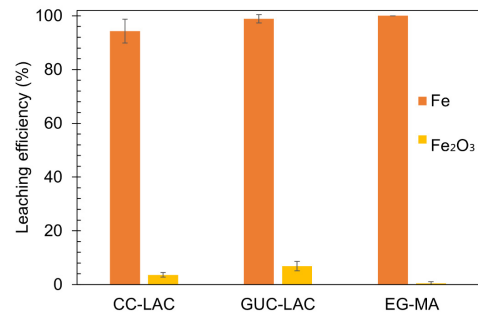
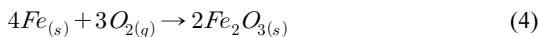
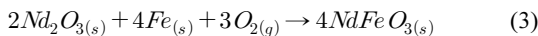
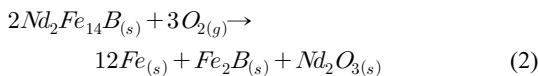


Fig. 2. Leaching results of Fe and Fe₂O₃ in three different DESs.

회수하고 원활한 공정 운용을 위해서는 Fe가 Fe_2O_3 형태의 산화물로 존재하여야 함을 파악할 수 있었다.

Nd 및 Fe 화합물에 대한 공용용매 침출결과를 토대로 실제 NdFeB 자석에 대한 침출 실험을 수행하였다. 침출 용매로는 GUC-LAC를 사용하였다. Fig. 3과 같이 전처리를 하지 않은 NdFeB 자석을 침출하였을 때, Nd와 Fe 침출율은 각각 83%, 85% 등으로 두 금속 모두 침출이 잘 되는 것으로 나타나 선택적 침출이 불가능하였다. 또한 NdFeB는 금속 합금 형태이기 때문에 위의 금속 Fe 침출과 마찬가지로 침출액이 이멸전화 되어 반응 종료 후 침출액을 회수할 수 없는 현상이 발생하였다.

Nd와 Fe가 모두 산화물 상태로 존재할 경우 공용용매를 이용한 침출 실험에서 Nd는 높은 침출율을 보이고 Fe는 침출율이 낮았기 때문에 NdFeB 자석에 대한 산화배소 처리 후 침출을 수행하였다. 자석은 600°C 에서 5시간동안 배소하여 준비하였다. 자석의 산화배소 산물을 침출한 결과 Nd 27%, Fe 4.7% 등의 침출율을 얻었다. 전처리하지 않은 자석의 침출에 비해 Nd, Fe 간 침출율 차이는 다소 발생하였으나 Nd의 침출율이 급격하게 감소하였다. Fig. 4와 같이 자석의 배소 산물에 대해 XRD 분석을 수행한 결과 산화배소 후 Nd와 Fe가 각각의 개별 산화물로 산화된 것이 아닌 복합 산화물인 $NdFeO_3$ 와 Fe_2O_3 가 일부 형성된 것으로 나타났다. 선행연구로부터 산화배소 온도를 600°C 이상으로 상승시킬 경우 식 (2) - (3)의 반응에 따라 $NdFeO_3$ 가 형성되기 시작하는 것으로 확인되었으며, 더 높은 온도인 $1000 - 1650\text{ K}(727 - 1377^\circ\text{C})$ 에서는 $NdFeO_{3(s)}$ 의 standard Gibbs energy of formation이 $Nd_2O_{3(s)}$ 나 $Fe_2O_{3(s)}$ 보다 더 음의 값을 가져 $NdFeO_3$ 가 우세하게 형성되는 것으로 분석되었다 (Yoon *et al.*, 2015; Firdaus *et al.*, 2018). $NdFeO_3$ 의 형성에 Nd가 모두 소모된 후에는 잔여 Fe가 식 (4)과 같이 Fe_2O_3 로 전환되는 것으로 나타난다.



Yoon *et al.*(2015) 연구에서는 600°C 에서 산화배소한 자석에 대해 아세트산으로 침출을 수행하였는데, $NdFeO_3$ 가 형성되어 $300 - 500^\circ\text{C}$ 에서 배소한 산물에 비해 침출율이 20% 이상 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 일반적인 산화배소 처리를 통해서는 Nd를 Fe로부터 선택적으로 침출하면서 침출율을 높일 수 없는 것으로 확인되었다.

Fe_2O_3 와 Nd_2O_3 화합물을 NdFeB 자석과 비슷한 비율인 7:3으로 혼합한 시료에 대해 침출을 수행하였다. 그 결과 위 각각의 화합물 침출 결과와 같이 Nd 100%, Fe 6.2% 침출율을 획득하여 Nd의 선택적 침출이 가능한 것으로 나타났다. 따라서 적절한 전처리법을 적용하여 NdFeB 합금에 존재하는 Nd와 Fe의 상분리가 이루어져야 하며 또한 각각의 독립된 산화물로 존재하여야 Nd의 선택적 침출이 가능할 것으로 판단된다. 또한 침출을 위한 공용용매로 EG-MA를 사용할 경우 Fe 침출율이 더욱 억제되어 선택성을 높일 수 있을 뿐만 아니라 Table 4에 나타난 바와 같이 GUC-LAC에 비해 점도가 월등히 낮아 후후 공정 규모의 확대 시 광액의 교반, 고액분리 등의 측면에서 이점이 있을 것으로 보인다. 최근 발표된 연구에 의하면 공용용매의 높은 점도 특성이 공정 규모 확대의 큰 걸림돌 중 한 가지로 지적되고 있기 때문에 저점도 공용용매를 활용한 친환경 제련 공정 개발이 필요하다고 할 수 있다(Binnemans and Jones, 2023).

Firdaus *et al.*(2018)의 연구에 따르면 일반적인 산화배소를 적용할 경우 NdFeB 자석 입자의 외부에서부터 산화가 진행되어 서서히 내부까지 반응이 일어나는데, 온도 범

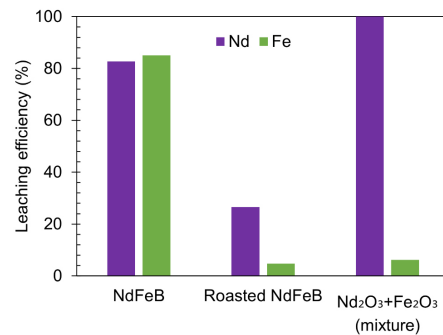


Fig. 3. Leaching results of NdFeB, roasted NdFeB, and mixture of Nd_2O_3 and Fe_2O_3 in the GUC-LAC DES.

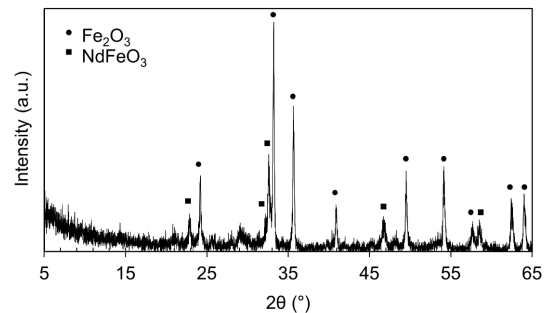


Fig. 4. XRD pattern of the NdFeB magnet after oxidative roasting at 600°C for 5 h.

위에 따라 한 개의 입자에서 다양한 형태의 산화배소 산물이 발견된다. 예를 들어 1000 - 1300 K(727 - 1377°C)에서 배소할 경우 입자의 가장 안쪽에서는 산화되지 않은 NdFeB, Nd, Fe 등의 금속 성분이 발견되며 중간층에서는 Nd₂O₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃, NdFeO₃가, 그리고 가장 바깥쪽에서는 Fe₂O₃가 발견된다. 이로부터 유추할 수 있는 자석의 전처리 전략은 1) 단순한 산화배소만으로는 Nd, Fe 간 완벽한 상분리가 불가능하므로 화학적 전처리 방법을 사용해야 한다는 것, 2) 입자 내부까지 완전히 반응이 일어나도록 하기 위해 자석 시료의 미분화가 필요하다는 것이다. 이와 같은 전처리 전략을 통해 Nd₂O₃/Fe₂O₃로 적절히 상분리 및 산화가 일어난 자석에 대해 공용용매 침출법을 적용한다면 Fe의 침출을 억제하면서 Nd를 효과적으로 침출할 수 있다. 더불어 후속 공정 수행 시 Fe가 선제거되었기 때문에 옥살산을 사용한 간단한 침전법으로 Nd를 침출액으로부터 회수할 수 있으며 이후 Nd 침전물 여과 후 공용용매는 침출제로서 재사용이 가능하여(Liu *et al.*, 2020) 기존 무기산 기반 습식 제련 공정과 달리 친환경 공정 확립이 가능할 것으로 판단된다.

결론

폐 NdFeB 자석으로부터 공용용매를 활용한 희토류 침출 거동 연구를 수행하였다. 우선 GUC, LAC, EG 등 3개를 수소결합반개로 사용하고 젯산, 말산, 글리콜산, 말론산, 옥살산, 말레산 등 6개를 수소결합주개로 사용하여 8가지 공용용매를 제조하고 이들을 침출제로 하여 Nd₂O₃에 대한 침출여부를 확인하였다. 그 결과 GUC-LAC, ChCl-LAC, EG-MA 등 3가지 공용용매가 각각 100%, 64%, 100%의 Nd 침출율을 나타내어 희토류 침출이 가능한 것으로 파악되었다. 이들 3가지 용매를 대상으로 Fe, Fe₂O₃에 대한 침출 실험을 수행하였으며 Fe₂O₃로 산화 시 용매에 상관없이 Fe 침출율이 7% 이하로 나타나 NdFeB 자석에서 Nd를 Fe로부터 선택적으로 회수할 수 있을 것으로 판단되었다. 이와 같은 기초 침출 실험 결과를 토대로 실제 자석을 사용한 침출 실험 결과 적절한 전처리를 통한 Nd, Fe 간 상분리 및 각 금속의 산화가 일어나야 Nd의 선택적 침출이 가능한 것으로 나타났다. 특히 전처리 시 중요하게 고려하여야 할 점은 화학적 전처리 방법을 통해 전처리를 수행해야 한다는 것과 입자 내부까지 완전한 반응이 일어날 수 있도록 자석의 미분화가 필요하다는 것임을 확인하였다. 이와 같은 전처리 전략을 통해 Nd₂O₃/Fe₂O₃로 적절히 상분리 및 산화가 일어난 자석에 대해 공용용매 침출법을 적용한다면 Fe로부터 Nd의 선택적인 회수가 가능할 것이다. 또한 저점도 공용용매 사용으로 규모 확대 시 공정의 용이성을 확보하고

Nd의 선택적 침출 및 침전 회수 후 공용용매를 공정 내 재사용함으로써 친환경 제련 공정 기술을 확립할 수 있을 것으로 판단된다.

사사

본 논문은 2023년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (20217510100070, NP2021-037/2022852000030, NP2023-002).

References

- Binnemans, K. and Jones, P.T. 2023. Ionic liquids and deep-eutectic solvents in extractive metallurgy: Mismatch between academic research and industrial applicability, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 9, p.423-438.
- BloombergNEF, 2022a. *New Energy Outlook 2022*, London, England.
- BloombergNEF, 2022b.8.30. <https://about.bnef.com/blog/the-road-to-electric-car-supremacy-in-five-charts/>
- Chen, W., Jiang, J., Lan, X., Zhao, X., Mou, H., and Mu, T., 2019. A strategy for the dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents, *Green Chemistry*, 21, p.4748-4756.
- Entezari-Zarandi, A. and Larachi, F., 2019. Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents, *Journal of Rare Earths*, 37(5), p.528-533.
- Firdaus, M., Rhamdhani, M.A., Rankin, W.J., Pownceby, M., Webster, N.A.S., D'Angelo, A.M., and McGregor, K., 2018. High temperature oxidation of rare earth permanent magnets. Part 1 - Microstructure evolution and general mechanism, *Corrosion Science*, 133, p.374-385.
- Jangir, A.K., Nain, A.K., and Kuperkar, K., 2021. Insight into structural properties and molecular interactions of maline (choline chloride + malonic acid) and 1, 4- butanediol based pseudo-binary mixture: A thermophysical, spectral, and simulation portrayal, *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116050p.
- Karan, R., Sreenivas, T., Kumar, M.A., and Singh, D.K., 2022. Recovery of rare earth elements from coal flyash using deep eutectic solvents as leachants and precipitating as oxalate or fluoride, *Hydrometallurgy*, 214, 105952p.
- Kumari, A., Sinha, M.K., Pramanik, S., and Sahu, S.K., 2018. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects, *Waste Management*, 75, p.486-498.
- Liu, C., Yan, Q., Zhang, X., Lei, L., and Xiao, C., 2020. Efficient

- recovery of end-of-Life NdFeB permanent magnets by selective leaching with deep eutectic solvents, *Environmental Science & Technology*, 54, p.10370-10379.
- Önal, M.A.R., Aktan, E., Borra, C.R., Blanpain, B., Van Gerven, T., and Guo, M., 2017. Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery, *Hydrometallurgy*, 167, p.115-123.
- Riaño, S., Petranikova, M., Onghena, B., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., Foreman, M.R.S., Ekberg, C., and Binnemans, K., 2017. Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: A new alternative for the recycling of used NdFeB magnets, *RSC Advances*, 7(51), p.32100-32113.
- Seo, H.S. and Park, B.H., 2015. Properties of Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Journal of Institute of Convergence Technology*, 5(2), p.43-48.
- Škulcová, A., Majová, V., Šima, J., and Jablonský, M., 2017. Mechanical properties of pulp delignified by deep eutectic solvents, *BioResources*, 12(4), p.7479-7486.
- Smith, E.L., Abbott, A.P., and Ryder, K.S., 2014. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chemical Reviews*, 114, p.11060-11082.
- U.S. DOE, 2022. *Rare Earth Permanent Magnets: Supply Chain Deep Dive Assessment*, U.S. DOE Response to Executive Order 14017, "America's Supply Chains", Washington, DC, USA, 67p.
- Yan, Q., Liu, C., Zhang, X., Lei, L., and Xiao, C., 2021. Selective dissolution and separation of rare earths using guanidine-based deep eutectic solvents, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(25), p.8507-8514.
- Yang, Q., Li, Y, Li, B., Duan, P., Ren, Z., and Zhou, Z. 2024. Selective leaching and recovery of neodymium from NdFeB carbonyl residues, *Separation and Purification Technology*, 329, 125137p.
- Yoon, H.S., Kim, C.J., Chung, K.W., Jeon, S., Park, I., Yoo, K., and Jha, M.K., 2015. The effect of grinding and roasting conditions on the selective leaching of Nd and Dy from NdFeB magnet scraps, *Metals*, 5(3), p.1306-1314.
- Yoon, H.S., Kim, C.J., Chung, K.W., Kim, J.H., Lee, E.J., and Yoo, S.J. 2017. Double salt precipitation behavior of rare earth by sodium sulfate in sulfuric liquor of waste permanent magnet scrap, *Resources Recycling*, 26(5), p.39-47.



김 리 나

2016년 서울대학교 대학원 에너지시스템
공학부 공학박사

현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 선임연구원
과학기술연합대학원대학교 자원공학전공 부교수
(E-mail; rkim@kigam.re.kr)



허 서 진

2021년 광운대학교 대학원 화학공학과
공학석사

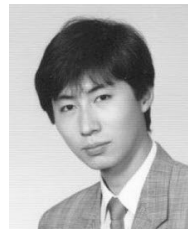
현재 과학기술연합대학원대학교(UST) 자원순환공학과 박사과정
(E-mail; sajn70@kigam.re.kr)



윤 호 성

1993년 서강대학교 대학원 화학공학과
공학박사

현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 책임연구원
(E-mail; hsyoon@kigam.re.kr)



김 철 주

현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 전문계약직
(E-mail; cjkim@kigam.re.kr)



이 수 경

2022년 Queen's University The Robert
M. Buchan Department of Mining
공학박사

현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 선임연구원
(E-mail; sugyeong.lee@kigam.re.kr)



정 경 우

2004년 연세대학교 대학원 금속공학과
공학박사

현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 본부장/책임연구원
과학기술연합대학원대학교 자원공학전공 교수
(E-mail; case7@kigam.re.kr)