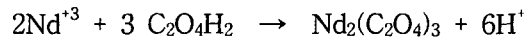


NdFeB 영구자석 스크랩으로부터 반응성 결정화에 의한 네오디뮴옥살레이트 제조

김철주, 윤호성, 이진영, 김성돈, 김준수
한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부

1. 서론

네오디뮴산화물은 염화네오디뮴 용액에 침전 반응제를 첨가하여 네오디뮴 침전물을 생성시킨 후 이를 열분해하여 최종적으로 제조하게 된다. 염화네오디뮴 용액으로부터 네오디뮴 침전을 얻기 위해 사용되는 침전 반응제는 옥살산이 가장 일반적이며, 다음 식과 같이 옥살산은 용액 중의 네오디뮴과 반응하여 용해도가 매우 낮은 네오디뮴옥살레이트를 형성하여 침전한다.



이와 같은 방법으로 네오디뮴옥살레이트 결정을 얻는 과정을 반응성 결정화라 하며 반응성 결정화의 기본원리는 수용액 내에서 수용성 반응물들의 반응을 통하여 생성되는 생성물의 농도가 과포화가 되어 고체 결정으로 석출되는 것이다.

일반적으로 현탁(suspension)액 내의 미세 입자들은 서로 엉겨붙으려는 경향이 있는데 이러한 현상은 응집(agglomeration), 집합(aggregation), 그리고 응결(coagulation, flocculation)을 통하여 일어나는 것으로 알려져 있다. 응집은 각각의 미세 입자 또는 작은 군집과 미세 입자가 서로 충돌(collision)하여 고착(adhesion)되는 과정이다. 응집된 입자(agglomerated particle)들은 결정을 이룬다. 그리고 결정의 응집은 두 가지 형태로 나뉘어지는데, 결정의 불완전 성장의 결과로 생성되는 1차 응집체(primary agglomeration)와 결정과 결정의 응집을 통하여 생성되는 2차 응집체(secondary agglomeration)로 구분된다. 이와 같이 1차 응집체는 다결정체(polycrystal), 수지상 결정체(dendrites) 등과 같은 합성물을 칭하는 결정의 응집 형태이고, 2차 응집체는 현탁된 미립자 계에서 결정의 거동에 의해 응집체를 형성하는 형태이다. 만약 결정이 충분히 크면, 이 과정은 교반에 의해 강화되어질 수 있다. 그러나 높은 교반속도일 경우 입자의 분쇄(disruption)가 발생한다. 그리고 침전반응의 메커니즘은 반응 중 응집이 일어나는 충돌원인에 따라 크게 perikinetic 응집과 orthokinetic 응집으로 나눌 수 있는데, perikinetic 응집은 입자들 사이의 확산에 기인한 정전기적 인력에 의해 형성되는 단계이며, orthokinetic 응집은 교반 영향이 커져서 aggregate가 교반에 의해 약한 응집체(floc)로 성장하는 단계를 말한다. 또한 agglomerate의 붕괴(breakup)는 교반에 의해 발생하는데, 유체의 거동으로 인한 agglomerate의 분쇄(disruption)에 기인하여 일어난다. 입자의 aggregation과 붕괴(breakup)속도는 입자의 거동과 유체의 난류 흐름(turbulent motion)에 기인하는데, 비교적 작은 입자와 낮은 turbulence일 경우 입자의 브라운 운동(Brownian motion)이 aggregation 속도를 결정한다. 입자의 크기와 난류 강도(turbulence intensity)가 높아질수록 aggregation과 파괴, 이 두 가지 메커니즘이 동시에 발생한다.

그러므로 본 연구에서는 NdFeB 영구자석 스크랩의 산화배소 및 황산침출을 거쳐 회수된 침출용액으로부터 황산나트륨을 사용한 복염침전법으로 분리회수된 황산나트륨네오디뮴 화합물로부터 염화네오디뮴 수용액을 제조하였으며, 이를 출발물질로 반응성 결정화를 통하여 생성되는 네오디뮴옥살레이트의 생성 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 출발물질로 사용한 NdFeB계 영구자석 스크랩은 한국 정밀전자부품 제조업 분야에서 희토류 영구자석 관련 제품을 생산하고 있는 J사로부터 공급받은 소결자석(SP) 스크랩 분말을 출발물질로 사용하였다. Table 1은 소결자석 스크랩을 산화배소한 후, ICP(Jobin-Yvon Model JY-38 Plus)를 이용하여 산화배소된 시료의 성분분석을 나타내고 있다.

Table 1. Chemical Composition of Permanent Magnet Scrap Powder

Sample	Nd	Fe	B	Remark
SP	20.74%	49.88%	0.56%	Sintered Powder

Table 2는 배소온도 600℃, 황산농도 2.0M, 침출온도 및 시간 50℃, 2 시간 그리고 광액농도 15%에서 소결자석 스크랩을 분해 침출한 침출용액의 조성을 나타내고 있다. 이 조건에서 네오디뮴과 철의 침출율은 각각 99.9%와 58.1% 이었다. 본 연구에서는 Table 2의 조성을 갖는 용액을 출발물질로 하여 황산나트륨을 이용한 복염침전법으로 네오디뮴을 침출용액으로부터 분리하였다.

Table 2. Composition of neodymium and iron in the leaching solution.

Component	Nd	Fe
Composition	3.33%	4.04%

Fig. 3은 황산나트륨을 사용한 복염침전법으로 분리회수된 황산나트륨네오디뮴의 XRD 분석 결과를 나타내고 있으며, 결정구조가 sodium Neodymium sulfate hydrate 참고피크와 일치하는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 황산나트륨네오디뮴을 수산화나트륨 수용액에 첨가하여 수산화네오디뮴으로 전환시킨 후, XRD 분석결과를 나타내고 있다. 수산화네오디뮴을 묽은 염산수용액에 용해하여 염화네오디뮴 수용액을 제조하였다.

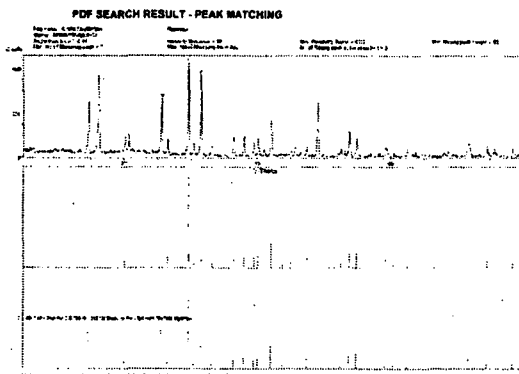


Fig. 1. XRD patterns of sodium neodymium sulfate.

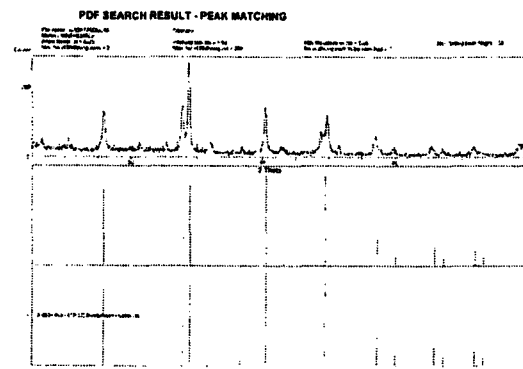


Fig. 2. XRD patterns of neodymium hydroxide.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 교반이 결정화 공정에 미치는 영향을 체계적으로 규명하기 위하여 Rushton type의 표준 반응기를 이용하여 네오디뮴옥살레이트 결정화 연구를 수행하였다.

Rushton type의 표준 반응기는 교반에 의한 유체역학적 혼합 및 용액에 대한 동력 투입량 등이 비교적 잘 분석되어 있는 반응기로서 교반효과의 해석이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 이 Rushton type의 표준 반응기는 pyrex 재질을 사용하여 자체 제작하였으며, 아크릴로 된 4개의 baffle을 반응기 내벽에 90°각도로 설치하였다. Impeller는 6-paddle turbine type으로 재질은 스테인레스로 제작하였다. Rushton type 반응기의 working volume은 700 ml이다. 네오디뮴 옥살레이트의 반응성 결정화는 두 반응물을 stoichiometric condition에 의해 반응시켰다. 반응식에 의하면 네오디뮴 이온 용액은 옥살산 용액과 2:3의 비로 반응이 되므로 반응에 들어가는 두 용액의 농도 비도 2:3으로 맞추었으며, 두 용액의 부피를 같게 하였다. 따라서 반응기내에 먼저 xN 농도 염화네오디뮴 용액 350ml(반응기내의 working volume의 절반)를 넣고, peristatic pump(Master Flex, No. 7520-00)을 통해 일정한 유량으로 1.5xN 농도의 옥살산 용액 350ml를 주입함으로써 네오디뮴 옥살레이트(Nd₂(C₂O₄)₃)를 생성시키는 single-jet 방식으로 네오디뮴 옥살레이트 결정화 실험을 수행하였다. 옥살산용액을 주입할 때 주입위치 변화에 의한 영향을 배제시키기 위하여 반응기벽에 설치된 baffle옆에 수직으로 하여 주입튜브의 끝부분이 impeller와 수평하도록 위치시켰다. 또한 반응기 내로 유입되는 옥살산은 floating flow meter(Gilmont, F-2265)를 이용하여 조절하였다.

반응성 결정화에 의하여 생성된 세륨옥살레이트의 평균 입자크기와 입자크기 분포는 반응이 종료된 후 입자분석기(영국, Malvern Co., Mastersizer/E)를 이용하여 측정하였다. 본 연구에서 사용된 평균입자 크기는 부피평균입자크기를 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

반응성 결정화에 의해 생성되는 네오디뮴 옥살레이트의 결정화 과정은 염화네오디뮴 용액과 옥살산 용액과의 반응에 의한 네오디뮴 옥살레이트의 과포화 농도 형성 단계와 결정화 과정인 결정핵 생성과 결정성장 단계를 거쳐 일어난다. 반응성 결정화의 추진력(driving force)은 과포화 농도에 좌우되며 과포화 농도는 반응 조건의 변화에 따라 달라지게 된다.

결정크기분포는 결정화 현상의 수학적 modeling을 위하여 개체군 수지식(population balance)과 물질 수지식 및 에너지 수지식과 연결시켜 사용할 수 있으며, 다음과 같이 결정 입자의 평균입자를 계산하는 데에 이용할 수 있다.

$$L_{j+1,j} = \frac{\int_0^{\infty} L^{j+1} n(L) dL}{\int_0^{\infty} L^j n(L) dL}$$

where, L : PSA measure channel

여기서 n은 결정 입자분포를 나타내며, j=0인 경우 위 식은 결정의 개수평균크기를 나타내며, j=3인 경우는 부피평균입자크기를 나타내는 것으로서, 본 실험에서는 부피평균입자크기를 기준으로 조업조건의 변화가 결정화에 미치는 영향에 대해 분석하였다.

3-1. 교반속도의 영향

교반속도의 변화가 평균 결정크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 교반속도를 300, 500, 700, 900 rpm으로 변화시키며 실험하였다. 이때의 반응조건은 0.1M 염화네오디뮴 용액을 반응기에 미리 넣은 후 주어진 교반속도로 교반하며 0.15M 옥살산 용액을 6ml/min.의

속도로 투입하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과에 따르면 교반속도가 증가할수록 평균 결정크기가 감소하였는데, 이러한 현상은 반응성 결정화 과정에서 교반이 반응물의 반응속도와 결정입자의 성장과정에 동시에 영향을 미친다는 것으로 설명할 수 있다. 즉 액상에서 일어나는 이 반응은 두 반응물이 분자 수준으로 얼마나 빨리 혼합되느냐가 실질적 반응속도에 영향을 미친다. 따라서 교반속도가 빠를수록 반응물의 혼합도가 향상되며 이것은 네오디뮴 옥살레이트의 반응속도를 증가시킨다. 그러므로 반응기 내에 형성되는 네오디뮴 옥살레이트의 과포화농도가 증가된다. 일반적으로 과포화 농도의 증가는 결정화 과정에서 결정핵 생성 속도와 결정 성장속도 모두에 영향을 미치는데 과포화 농도 증가에 따라 결정핵 성장속도는 지수승으로 증가하는 반면 결정 성장속도는 일반적으로 1승에 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 일정한 총 몰수에서 과포화농도 증가는 생성 핵의 개수를 증가시키고 입자의 평균크기가 감소하게 된다. Fig. 4는 교반속도 변화에 따른 상대적 유도시간의 변화를 나타낸 것으로 실험조건은 교반속도 변화실험과 동일하다. 여기서 상대적 유도시간이란 반응기에 반응물을 투입하기 시작한 시점부터 반응용액 내에 결정이 발생하는 시점까지의 경과시간을 총 주입시간으로 나눈 수치로 정의한다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 교반속도가 증가함에 따라 상대적 유도시간이 감소하는데 이는 교반속도의 증가가 용액내의 반응속도를 촉진시켜 과포화 농도를 증가시키며 따라서 빠른 결정 석출로 상대적 유도시간이 감소하는 것으로 사료된다.

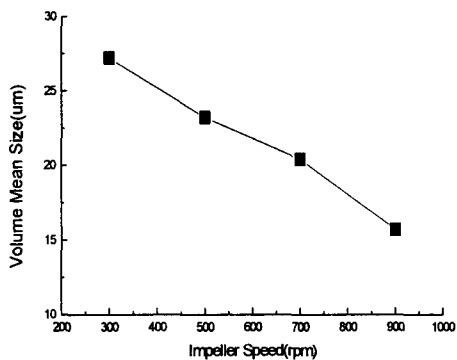


Fig. 3. Effect of impeller speed on the volume mean size of neodymium oxalate.

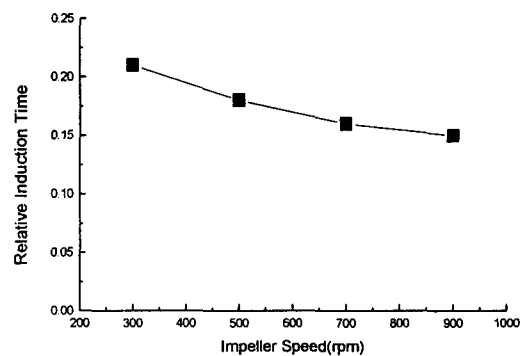


Fig. 4. Effects of impeller speed on the relative induction time of neodymium oxalate.

3-2. 반응물 농도의 영향

반응물 농도의 변화가 평균 결정크기에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 네오디뮴 농도를 0.05M에서 0.3M로 변화시키며 실험하였다. 이때의 반응조건에서 교반속도는 500rpm이며 기타 조건은 교반속도 실험과 동일하게 유지하여 입도 분석기의 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응물 농도가 증가함에 따라 평균 입자크기가 증가하였는데, 이와 같은 결과는 농도가 증가함에 따라 생성되는 결정입자가 지수적으로 증가하지만 그로 인하여 입자간의 충돌 확률이 더 높아지기 때문에 입자간의 aggregate 및 agglomeration이 더 잘 일어나기 때문으로 판단된다. 일반적으로 반응물의 농도가 증가함에 따라 용액내의 과포화가 커지기 때문에 결정핵들이 많이 생성되게 된다. 이 생성된 결정핵들이 단일 결정으로 성장하는 경우에는 반응물의 농도가 증가함에 따라 생성물의 결정입자의 평균크기는 작아지는 것이 일반적인 현상이다. 그러나 본 실험에서는 입도 분석기를 통한 결정입자의 평균크기가 반응물의 농도증가에 따라 커지는 결과를 보여주고 있으며 이는 입자들의 응집현상에 기인한다고 사료된다.

3-3 반응온도의 영향

반응온도가 결정화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도를 25℃에서 55℃까지 변화시켜 실험하였으며 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 대부분의 물질은 온도가 상승하면 용해도가 증가하여 상대적으로 반응기내의 과포화 농도를 감소시킨다. 따라서 낮은 과포화 농도에서는 반응기 내에 핵 생성 속도 보다 결정 성장 속도가 상대적으로 우세하게 되어 결정 개수는 감소하고 입자의 크기는 증가하게 된다. 그러나 본 연구결과에 의하면, 반응온도가 증가함에 따라 평균입자크기가 감소하였으며, 상대적 유도시간이 감소하였다. 그러므로 반응온도 증가에 따라 네오디뮴과 옥살산의 반응속도 상수가 증가하며, 이로 인하여 핵 생성속도 증가에 따라 생성된 핵의 수가 증가하여, 평균입자 크기는 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 반응온도는 과포화도 보다는 반응에 더욱 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

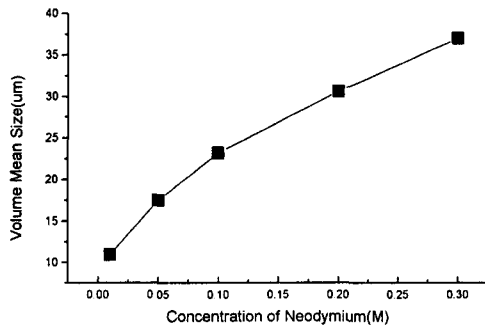


Fig. 5. Effects of neodymium concentrations on the volume mean particle size of neodymium oxalate.

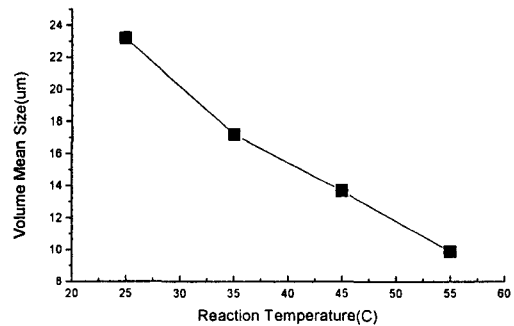


Fig. 6. Effects of reaction temperature on the volume mean particle size of neodymium oxalate.

4. 결론

본 연구에서는 염화네오디뮴 용액으로부터 반응성 결정화에 의한 네오디뮴 옥살레이트 합성에 관한 실험적 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

반응성 결정화에 의한 네오디뮴 옥살레이트 합성 시 교반속도 증가에 따라 생성물의 과포화 농도 증가로 핵생성이 우세하여 결정 평균크기가 감소하였다. 반응물 농도 증가 시 결정 핵 수의 증가에 따른 aggregate 생성속도가 증가하여 결정 평균 크기가 증가하였으며, 반응온도의 증가에 따라 네오디뮴 옥살레이트 핵 생성속도 증가에 따라 평균입자 크기가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. Yu, Z. S., and Chen, M. B., 1995 : *Rare Earth Element & Their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing
2. Dean, J. A., 1985 : *Physical Properties*, Lange's Handbook of Chemistry, 13th Edition, Mcgraw-Hill, NewYork, pp. 10-10-10-21
3. Yoon, H. S. et al., 2001 : *Preparation of High Grade Cerium Compounds*, Technical Report of Mocie, 1999R-ME01-P-03