稀土類金屬 製鍊技術 개요[†]

✉ 朴馨圭 · 李珍榮 · 趙星昱 · 金俊秀

韓國地質資源研究院

Overview on the Technologies for Extraction of Rare Earth Metals[†]

✉ Hyungkyu Park, Jinyoung Lee, Sungwook Cho and Joonsoo Kim

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

요 약

희토류 금속의 제련은 광석에서부터 과분쇄, 선별과정을 거쳐 정광을 만들고, 정광 중의 희토류 성분을 추출하고 성분별로 분리하는 분리정제공정을 거쳐 희토류산화물이나 염화물과 같은 희토류화합물을 제조한 다음 희토류화합물에서 금속을 추출해내는 환원과정을 거친다. 본 고에서는 대표적 희토류 광물로서 불탄산염계광물인 바스트나사이트(bastnasite, $((RE)(CO_3)F)$ 와 인산염계 광물인 모나자이트(monazite, $(RE)(PO_4SiO_4)$)의 분해 침출과 분리정제 방법에 대해서 간략히 기술하고, 분리공정의 산물인 희토류화합물에서부터 범용 희토류금속 제조법으로 사용되고 있는 금속열환원법과 용융염전해법에 대하여 개략적인 내용을 소개하였다.

주제어 : 희토류정광, 처리공정, 금속열환원, 용융염전해, 희토류금속

ABSTRACT

Rare earth metals have been made from rare earth compounds which were prepared from rare earth ore concentrates through successive processes such as leaching(i.e. extraction of rare earth elements to liquid media), separation, purification, precipitation. Here, process for treating monazite and bastnasite ore concentrates were briefly reviewed, and metallothermic reduction and fused salt electrolysis methods were introduced as the extraction technologies for rare earth metals.

Key words : Rare earth ore, Successive processes, Metallothermic reduction, Fused salt electrolysis, Rare earth metals

1. 서 론

희토류 금속은 각종 소재의 첨가원소로서 뿐만 아니라 특이한 물성과 기능적 성질을 나타내므로 철강·합금의 첨가제, 영구자석, 수소저장합금, 자성재료, 광학재료, 전자재료 등 다양한 산업용 소재로 활용되고 있다.¹⁻²⁾

한편 Fig. 1에서 보는 바와 같이 2010년 기준으로 약 13만4천톤 수준이던 전세계 희토류 수요는 2014년에는 19만톤까지 증가할 것으로 예상되며, 특히, 배터리, 자성재, 연마재를 중심으로 한 수요가 더욱 빠르게 증가할 것으로 예상된다. 향후 중국 이외의 국가에서 희

토류 광산개발을 정상적으로 진행할 경우, 상당부분 공급부족 현상이 완화될 것이라고는 하나, 자성재료 등에 사용되는 Nd, Dy 등의 공급은 수요를 충족시키기 어려울 것으로 예측하고 있다.

희토류 금속 관련하여 현재 산업적으로 가장 시장이 큰 것은 Nd-Fe-B 자석으로서 국내수요는 대부분 수입에 의존하고 있다. 고부가가치의 bond 자석은 주로 일본에서 수입되고 있으며, 일반 소결자석은 완제품 또는 반제품 형태로 중국에서 수입되는데, Nd 및 Sm 등이 함유된 분말자성소재의 국내 시장규모는 연간 1조2,000억원 대로 추정된다. 이전에는 정제 희토류 금속이 고가라는 점과 몇가지 희토류 원소가 혼합되어 있는 미시메탈(mischmetal)이 활용 측면에서 큰 문제점을 야기하지 않기 때문에 미시메탈이 산업적으로 가장 수요가 많

[†] 2012년 3월 21일 접수, 2012년 4월 19일 1차수정

2012년 5월 16일 수리

✉ E-mail: parkhk@kigam.re.kr

Fig. 1. World demand and prediction of rare earth. (Data : Lynas)

았으나, 최근들어 Nd 자석의 용도개발과 수요가 증가하면서 Nd 금속의 중요성이 급부상되고 있다. 아직 국내에서는 Nd 금속의 생산, Nd-Fe-B 금속분말의 생산, 분말야금법에 의한 Nd-Fe-B 자석 제조, 고부가 가치 제품인 bond 자석 등의 제조에 관한 산업적 생산은 전무하며 국내수요를 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

현재까지 정립된 희토류 금속 관련 소재제조 공정은 희토류 정광으로부터 출발하여 크게 분리정제, 금속환원, 정제 공정으로 대별되고, 생산된 제품은 화학적 특성과 사용목적에 따라 혼합희토류화합물, 혼합희토류금속, 정제희토류화합물, 정제희토류금속으로 구분된다. 희토류 금속의 제련은 광석에서부터 파분쇄, 선별과정을 거쳐 정광을 만들고, 정광 중의 희토류 성분을 추출하고 성분별로 분리하는 분리정제공정을 거쳐 희토류산화물이나 염화물과 같은 희토류화합물을 제조한 다음 희토류화합물에서 금속을 추출해내는 환원과정을 거친다.

본 고에서는 대표적 희토류 광물로서 불탄산염계광물인 바스트나사이트(bastnasite, $(\text{RE})(\text{CO}_3)\text{F}$)와 인산염계광물인 모나자이트(monazite, $(\text{RE})(\text{PO}_4\text{SiO}_4)$)의 분해 침출과 분리정제 방법에 대해서 간략히 기술하고, 분리공정의 산물인 희토류화합물에서부터 범용 희토류금속 제조법으로 사용되고 있는 금속열환원법과 용융염전해법에 대하여 개략적인 내용을 소개하고자 한다.

2. 희토류 정광의 분해 및 침출

2.1. 가성소다에 의한 모나자이트 정광의 분해 및 침출

모나자이트의 분해방법으로 생산현장에서는 진한 황

산과 가성소다를 이용하는 농황산 분해 공정을 주로 사용한다. 1950년대 이전부터 사용된 농황산 분해법은 정광중에 희토 원소 함량이 낮고 입자가 굵어도 침출이 잘 되지만, 황산이 설비를 쉽게 부식시키고 조업자 및 환경 보호에 문제를 발생시키며 정광중 희토류 다음으로 함량이 높은 인(P)의 회수가 곤란하다는 단점이 있다.

반면에, 가성소다 분해공정은 농황산법과 달리 가능한 품위가 높은 정광을 미립화해야 한다는 제약조건이 있지만, 공정 설비의 유지보수, 조업자 및 환경 보호에 유리하며 모나자이트중의 인성분의 회수가 가능하여 현재 모나자이트 분해 공장은 대부분 알카리 분해법을 적용하고 있다. 가성소다 분해법에 의한 모나자이트 분해공장은 1952년에 프랑스의 기술을 이용하여 인도의 Alwaye에 최초로 건립되었다. 그 후 미국, 브라질, 프랑스, 중국, 말레이시아, 북한 등이 잇따라 가성소다로 모나자이트를 처리하는 공장을 건립하였으며, 가성소다법이 점차적으로 농황산분해법을 대체하였다.

대부분의 모나자이트 분해공정은 가성소다용액 상압 분해법을 적용하고 있다. 모나자이트와 가성소다가 식 (1), (2)와 같이 반응하여 희토류(RE)와 토륨(Th)은 물에 용해되지 않는 수산화물로 변환되고, 인 성분은 수용성 인산나트륨으로 변환된다.³⁾

가성소다에 의해 분해 생성된 희토류는 수산화물의

Fig. 2. Decomposition and leaching process of monazite.

형태이며 이는 아래 반응식과 같이 염산으로 비교적 쉽게 용해된다.

염산 침출시, 염산농도를 적절하게 조절하면 희토류 성분을 선택적으로 침출할 수 있으며, 다른 불순물은 잔사로 제거할 수 있다. 모나자이트광의 분해 및 침출공정을 개략적으로 요약하면 Fig. 2와 같다.

모나자이트 정광 분해에 사용된 가성소다 용액에는 반응식 (2)에서 보는 바와 같이, 분해된 모나자이트 정광에 비해하여 인산나트륨이 생성되어 함유되어있고, 미반응 가성소다도 상당량 포함되어 있다. 따라서 인산나트륨 회수와 미반응 가성소다의 재사용을 위해, 정광 분해반응 후 가성소다 용액을 가열하여 수분을 일정량 증발시키면(NaOH 함량 40~50% 수준), 대부분의 인산나트륨이 결정으로 생성되어 용액과 분리가 가능하며, 인산나트륨이 제거된 가성소다 용액은 일부 규소성분을 제거한 후 분해용액으로 다시 사용하게 된다.

2.2. 염산에 의한 바스트나사이트 분해 및 침출

바스트나사이트 중에 함유된 희토류 원소는 90°C에서 고농도의 HCl과 반응하여 일부는 가용성 희토류 염화물로 전환된다.

침출 여과 후 얻어진 REF_3 고체는 반응온도 96°C에서 4시간 동안 20% NaOH 용액과 반응시키면 아래 반응식과 같이 희토류 수산화물로 전환된다.

반응 혼합물중의 용액을 제거하기 위하여 침강 및 여과 과정을 거친 다음, 세척하면 희토류 수산화물 cake를 얻게 되며, 이것은 식 (4)에서 생성된 잔여 HCl를 중화시키는데 사용된다.

염화희토류 용액중에 함유된 철성분을 침전 제거시키기 위하여 pH 3.0으로 중화된 용액을 가열한 다음 H_2O_2 를 첨가하며, 또한 barium을 침전 제거시키기 위하여 H_2SO_4 를 첨가한다. 이후에 토폴 생성물과 과량의 SO_4^{2-} 를 침전 제거시키기 위하여 BaCl_2 가 첨가되는데, 이 과정을 거쳐서 용액내의 불순물들은 모두 제거된다. 침전 반응물질은 정제된 희토류 염화용액을 얻기 위하여 여과된 다음에 농축된 희토류 염화물의 고체 또는 용액으로 제조된다. 이 공정의 설계는 공정에 사용되는 고순도 바스트나사이트 농축물의 특성에 영향을 받으며, 적은 양의 시약소모, 낮은 생산비 그리고 높은 수율의 희토류 농축물을 얻는 특징을 가지고 있다. 그러나 고농도의 HCl의 첨가에 따른 설비의 부식방지가 고려되어야 한다.

2.3. 황산에 의한 바스트나사이트 분해 및 침출

황산에 의한 바스트나사이트의 침출 공정은 산화배소, 황산침출로 이루어진다.

산화배소는 바스트나사이트내 희토류 원소들을 효과적으로 침출시키기 위하여 수행되는 전처리 공정으로서, 산화배소가 진행되면서 세립은 3가에서 4가로 산화가 일어나며, 산화율은 약 95% 정도로 알려져 있다.

바스트나사이트 산화배소광 중의 희토류 원소는 황산 용액에 의해서 침출이 효과적으로 이루어지는데, 이를 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

또한 황산 침출후, 이온교환수지에 의해 정광중에 가장 많이 함유되어 있는 세립을 선택적으로 회수하여 염화 세립용액을 제조하고, 나머지 성분은 혼합된 형태로 분리공정에 원료 물질로 투입되게 된다. 바스트나사이트광의 황산침출공정을 개략적으로 요약하면 Fig. 3과 같다.

Fig. 3. Sulfuric acid leaching process of bastnasite

3. 희토류 원소별 분리정제 및 화합물 제조

희토류 원소들은 물리, 화학적 성질이 매우 유사하기 때문에 여러 원소들로부터 한 원소를 분리하는 것은 어려운 일이었다. 20세기 중반까지는 주로 희토류화합물들의 물 또는 산 속에서 용해도 차이를 이용한 분별결정법, 분별침전법, 그리고 Ce나 Eu 등 산화수 차이에 따라 나타나는 화학특성을 이용한 선택적 산화 환원법으로 희토류 원소를 분리하여 왔으나, 낮은 생산성과 회수율, 그리고 낮은 순도 때문에 대량 생산에는 적절하지 못한 공정이었다. 이후, 1960년대 토륨과 우라늄 등

을 분리 농축하는 공정으로 개발된 이온교환법, 용매추출법이 고순도의 희토류 원소 및 화합물을 얻기 위한 공정으로 응용되기 시작하면서 상업적인 수준의 원소별 고순도 희토류 성분 분리가 가능하게 되었고, 이를 통해 새로운 희토류 응용분야의 개발을 촉진시켰다.

용매추출은 희토류의 분리와 정제에 관한 주요 기술인데, 그러한 이유는 고전적인 방법들과 비교하여 효율이 높고 조작이 간편하기 때문이다. 또한 이온교환 방법과 비교하여 공정비용이 낮고, 생산성이 높기 때문에, 1970년대 이후부터는 대부분의 원소별 희토류 화합물은 용매추출공정에 의해 생산되고 있으며, 중국을 중심으로 생산기술이 급격히 발전하였다.

용매추출법은 추출제를 함유하는 유기상과 희토류 침출용액을 접촉시켜서 유기상 중의 기능기와 수용액상 중의 희토류 이온을 유기상으로 추출한 다음, 유기상을 다른 산용액과 접촉시켜서 유기상 중의 희토류를 다시 수용액상으로 회수하고 유기상은 추출기를 재생하여 재사용하는 분리 방법이다. 여기서 전자의 공정을 추출(extraction), 후자를 탈거(stripping) 또는 역추출(back extraction) 공정이라고 한다. 그리고 이 과정을 여러 번 반복함으로써 희토류 함유용액을 고품위로 정제한다.

사용되는 추출제는 주로 산성 phosphorous 시약들을 포함하는 organo-phosphorous 추출제, carboxyl acids 그리고 소수의 중성계 추출제 등인데, 상업적으로 가장 많이 사용되는 추출제는 산성 phosphorus 계열의 추출제로서, 이 추출제는 적어도 하나 또는 두 수산화 그룹(OH)이 에스테르화 되거나 치환되지 않는 인산으로부터

Fig. 4. Scheme of rare earth element separation with solvent extraction.

터 얻어지는 약 유기산이다. 현재 상업적으로 세륨과 유로퓸을 제외한 고순도 희토류 성분을 대량으로 분리할 수 있는 공정은 용매추출공정이 유일한 것으로 알려져 있다.

경희토류 위주의 혼합 희토류 용액으로부터 개별 원소별 분리 공정에 대한 개략적인 내용을 Fig. 4에 나타내었다. 경희토류가 주성분인 희토류광 침출용액의 경우에 용액의 성분과 공정상의 필요에 따라서 일부 원소별 용매추출공정이 생략 또는 추가되는 경우가 많다.

4. 희토류 금속 제조법

4.1. 개요

희토류화합물로부터 금속으로의 공업적 제련법은 크게 금속열환원법과 용융염전해법으로 대별할 수 있다. 금속열환원법은 그 환원제나 조업방법에 따라 몇 가지 방법으로 나뉘지만, 희토류산화물 또는 불화물을 Ca 같은 금속 환원제와 혼합하여 1,000°C 이상의 고온로에서 환원을 시키는 방법이고, 또 다른 방법인 용융염전해법은 800°C 이상의 NaCl, CaCl₂ 등 혼합 용융염욕에서 희토류화합물을 전기분해하여 음극에서 전해 희토류금속을 채취하는 것이 주 원리로서 미시메탈의 경우 대부분 용융염전해법으로 생산하고 있다

총 17종의 희토류 금속 중에서 산업적으로 널리 이

용되고 있는 대표적인 4개의 희토류 금속(Y, Er, La, Nd)과 특히 영구자석 소재인 Nd-Fe-B 합금에 대하여 주용도, 환원방법들에 대하여 조사한 결과를 요약하여 Table 1에 나타내었다.⁴⁻⁸⁾ 실제 Nd-Fe-B 합금의 산업생산은 주로 용융염전해법(fused-salt electrolysis)에 의한 Nd 제조, 진공정련, 진공용해법에 의한 Nd-Fe-B 영구자석 잉곳제조, 분쇄에 의한 분말제조, 성형-소결, 착자, 치수가공의 순서로 이루어진다.

이상과 같은 희토류 환원에 대한 열역학적 가능성, 희토 금속 제조시 불순물 혼입문제들과 목적하는 대상 희토류금속을 고려하여 지금까지 알려진 공업적인 희토류금속의 제조법에 대해 희토류 원광으로부터 시작하여 정리하면 Fig. 5와 같이⁹⁾ 요약할 수 있다.

4.2. 금속열환원법 (metallothermic reduction method)

4.2.1. 금속열환원법

첨단기술의 발전으로 인하여 자석합금용 Dy, 광자기 디스크 기록 박막용 Gd, Tb, Dy와 같은 고순도의 희토류 금속소재에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 용도에는 불순물 혼입을 최소화할 수 있는 금속열환원법으로 제조된 고순도 희토류 금속이 주로 이용된다. 이 방법에서는 무수 희토류불화물을 Ca 같은 금속과 혼합하여 가열·환원하며 Nd의 경우 화학반응식은 다음과 같다.

Fig. 5. Schematic process flow from raw ores to the rare earth metals.

Table 1. Reduction process of some rare earth metals

주요 희토류금속		주용도	환원방법 (Reduction)		
			Process	원료 (또는 전해조성)	제조된 금속 및 형태
重희토류	Y	합금 첨가제	Chloride-Reduction	YCl ₃ -Na 및 Li	Y crystal, slag distilled
			Fluoride-Reduction	YF ₃ -ZnF ₂ -Ca	Y-Zn alloy, Zn distilled
			Fluoride-Reduction	YF ₃ -CaCl ₂ -Ca-Mg	Y-Mg alloy, Mg distilled
			Oxide-Reduction	Y ₂ O ₃ -Mg	Mg-5%Y alloy
			Oxide-Fluoride Electrolysis	Y ₂ O ₃ -YF ₃ -LiF	Y nodule (99.8)
			Electrolytic Recovery	Y ₂ O ₃ -YF ₃ -LiF Cathode: Liq. Mg	Y-46Mg alloy
	Er	자성축 냉재료	Chloride-Reduction	ErCl ₃ -Ca	Er crystal
			Fluoride-Reduction	ErF ₃ -Ca	Consolidated Er metal
			Oxide-Reduction	Er ₂ O ₃ -Mg	Mg-5%Er alloy
輕희토류	La	수소 저장합금	Chloride-Reduction	LaCl ₃ -Ca	Consolidated La metal
			Chloride-Reduction	LaCl ₃ -Li	La crystal
			Fluoride-Reduction	LaF ₃ -Ca	Consolidated La metal
			Electrolysis	LaCl ₃ -NaCl-KCl	La nodule
				LaCl ₃ -KF-NaCl	La nodule
				La ₂ O ₃ -LaF ₃ -LiF-BaF ₂	La (99.8%)
	Nd	영구자석	Chloride-Reduction	NdCl ₃ -Mg	Nd-Mg alloy
				NdCl ₃ -Ca	Consolidated Nd metal
				NdCl ₃ -Li	Nd crystal
			Fluoride-Reduction	NdF ₃ -Ca	Consolidated Nd
			Oxide-Reduction	Nd ₂ O ₃ -Mg	Mg-5% Nd alloy
				Nd ₂ O ₃ -Ca	Nd-Fe alloy
			Electrolysis	NdCl ₃ -LiCl-LiF	Nd nodule (98%)
				Nd ₂ O ₃ -NdF ₃ -LiF	Nd nodule (99.85%)
Alloy	Nd-Fe-B	본드자석	Electrolytic Reduction	NdCl ₃ -NaCl-KCl	Nd-Fe alloy
				Nd ₂ O ₃ -NdF ₃ -LiF	"
			Ca-Reduction	NdF ₃ -Ca	Pure Nd
				NdF ₃ -FeF ₃ -Ca-B	Nd ₂ Fe ₁₄ B ingot
				NdF ₃ -FeF ₃ -Ca	Crude Nd-Fe alloy
				Nd ₂ O ₃ -Fe-Ca-CaCl ₂ -NaCl	Nd-Fe alloy
				Nd ₂ O ₃ -NdF ₃ -LiF	Nd ₂ Fe ₁₄ B powder

이 반응의 표준자유에너지 변화는 반응온도 900°C에서 열역학 데이터로부터 -160 kJ/mol로 계산되므로 반응이 자발적으로 진행된다. Nd 이외에 Dy, Tb, Gd 등도 네오뎀과 동일한 반응으로 진행된다. 이 반응으로 고순도 금속을 얻기 위해서는 고순도의 희토류 불화물 원료가 필수적이다. 희토류 불화물과 2불화수소암모늄을

혼합하여 retort에 넣고, 300°C 정도로 가열하여 희토류 불화물을 얻는 방법이 있고, 또 다른 방법으로 희토류 아세트산염수용액에 불산을 가하여 함수불화물을 침전시켜 여과·세정하고 300~500°C에서 건조하여 희토류 불화물을 얻는 방법이 있다. 환원에 사용하는 금속 칼슘은 증류정제하여 사용한다. 준비된 희토류 불화물과 금속 칼슘을 혼합하여 산화칼슘으로 라이닝된 Ta, Mo 재질의 retort를 진공로에 장입하고, 불활성가스 중에서

900~1,300°C로 가열하여 환원한다. 환원후 생성금속의 용점 이상으로 가열하면 금속을 용융 상태로 분리할 수 있다.

4.2.2. 금속열환원 합금법

Y와 같은 고융점 금속(Y의 용점 : 1,557°C)은 금속열 환원법에서처럼 금속을 용체로 분리하기 어렵다. 이를 극복하기 위해 금속 마그네슘을 첨가하여 금속열환원을 하면 저융점의 Y-Mg 합금을 얻을 수 있고 이를 용체로 분리할 수 있다. 이렇게 얻어진 Y-Mg 합금을 진공 증류법으로 처리하면 Y 스폰지를 얻게 되고, 이를 재용융하여 Y ingot를 얻게 된다.

4.2.3. 금속열환원-확산법(RD법: reduction diffusion method)

미국의 Coch가 1973년에 SmCo_5 자석 합금을 제조하기 위해 개발한 방법이다. 산화 Sm과 Co 분말과 CaH_2 의 분말을 혼합하여 retort에 충전하고 수소를 흘리면서 가열 환원시키고 생성되는 금속 Sm을 Co 분말에 확산시켜 합금화하는 방법이다. 이 반응은 열역학적으로 금속 Ca 및 CaH_2 에 대하여 성립할 수 있으며 다음과 같은 반응식으로 쓸 수 있다.

반응 완료후 SmCo_5 분말과 산화칼슘 분말의 혼합물을 묽은 산에 처리해서 산화칼슘을 용해제거하여 SmCo_5 합금분말을 얻는다. 이 방법은 다음 반응식과 같이 Nd-Fe-B계 자석합금분말을 얻는데도 응용될 수 있다.

이 방법은 분쇄공정 없이도 금속분말을 얻을 수 있다는 장점이 있으나, 조성이 균질하고 순도가 높은 합금분말을 얻기가 어렵기 때문에 실용화에 장애가 되고 있다.

4.2.4. 금속열환원-증류법(metallothermic reduction and distillation method)

SmCo_5 자석용으로 쓰이는 금속 Sm은 희토류염화물

Fig. 6. Theoretical decomposition voltage of some rare earth chlorides.

의 이론분해전압을 나타낸 Fig. 6에 의하면 Sm^{3+} 에서 Sm^{2+} 로 환원되면 오히려 분해전압이 높아지기 때문에 전해법으로는 제조하기 곤란하다. 또, 금속열환원법에서는 증기압이 높으면 목적금속이 휘발 소모되므로 Sm, Eu, Yb와 같이 증기압이 높은 금속에 대해 적용할 수 없다. 오히려 이렇게 높은 증기압을 이용함으로써 희토류 금속간의 평형반응을 오른쪽으로 옮길 수 있을 뿐 아니라 금속의 정제와 동시에 증류정제가 진행됨으로 고순도의 목적 금속을 얻을 수 있다.

이 반응의 표준자유에너지 변화는 1,000°C에서 15 kJ/mol로 (+) 값을 갖기 때문에 반응이 진행되지 못한다고 생각되지만, 실제로 Sm이 계 밖으로 제거 된다면 반응이 오른쪽으로 진행된다. 금속 La가 대표적으로 이용되나 미시메탈이 사용되기도 한다.

또, Sm_2O_3 와 금속 La나 미시메탈분말을 혼합하여 프레스 성형하고, 이를 retort에 넣어 진공증류장치에 충전한 후 10^{-5} Pa 이상의 고진공 상태에서 1,200~1,300°C로 가열하면 Sm이 증발하게 되고 이를 냉각시키면 고순도 금속 사마륨이 증착된다. 미시메탈을 환원제로 사용하는 경우의 반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

반응완료 후 잔류하는 희토류 산화물은 미시메탈의 전해원료로 재사용된다는 장점이 있으며, Eu도 이와 같은 방법으로 얻을 수 있다.

4.2.5. NEOCHEM process

네오덤 산화물의 용융염 환원법으로 발표되었는데, Nd_2O_3 분말을 CaCl_2 , Na와 배합하여 750°C 정도로 가열하면 먼저 CaCl_2 가 나트륨에 의해 환원되고 이때 생긴 Ca가 Nd_2O_3 를 환원하여 전체적으로 다음과 같은 반응에 의하여 Nd 금속으로 환원시키는 방법이다¹⁰⁾.

4.3. 용융염 전해법 (fused-salt electrolysis)

4.3.1. 염화물 전해법(electrolysis of chloride)

염화물의 용융염전해는 단일 희토류 금속은 물론 미시메탈을 공업적으로 생산하는 중요한 방법으로서,¹¹⁾ 조염화희토류($\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 가열·탈수하여 제조한 무수 희토류염화물에 용융온도, 점도, 전기전도도를 제어하기 위해 염화칼슘, 또는 염화나트륨을 소량 첨가하여 만든 전해액을 용융로에 장입·용융시킨 후 흑연양극과 금속음극을 사용하여 전해하는 방법을 말한다. 이때 반응은 다음과 같이 표시할 수 있다

전해 시에 흑연양극 표면에서 염소가스가 발생하고 희토류금속은 음극표면에 석출한다. 희토류염화물의 이론적 분해전압을 나타낸 Fig. 6에 의하면 Sm^{3+} 가 Sm^{2+} 로 환원되기 위해서 분해전압이 3.6 V 이상 되어야 전해가 진행될 수 있다⁷⁾. Sm이 포함된 원료를 사용할 경우, 전해가 진행됨에 따라 Sm이 전해액중에 농축됨으로 인해 전류효율을 떨어뜨리므로 염욕을 바꾸어 주어야 한다. 최근에는 Sm이 분리된 원료를 사용한다. 또 함수 희토류염화물을 사용할 경우, 염욕 중으로 물이 침입·오염되며, 이때 전류효율이 급격히 떨어지게 되므로 수분을 없애는 것이 필요하다. 함수 희토류염화물($\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 철제 용기에 넣고 전기로에 투입하면 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 의 온도에서 탈수되나 이 보다 높은 온도에서는 옥시염화물이 생성된다. 이러한 옥시염화물은 전기로 밑바닥에 가라앉아 수율을 떨어뜨리고 생성된 희토류 금속을 오염시키는 원인으로 작용할 수 있다. 이를 극복하기 위해 염화암모늄이나 염화칼슘을 첨가하여 탈수하면 옥시염화물의 생성을 낮출 수 있게 된다.

공업적으로 미시메탈을 대량 제조할 수 있는 용융염

Fig. 7. Schematic diagram of electrolytic cell with upper anode and lower cathode.

전해로(Fig. 7 참조⁶⁾)는 5,000~20,000 A의 전해전류를 투입할 수 있으며, 이때 전류효율 55~65%, 물질수율 85~90% 정도가 된다고 알려져 있다. 실제조업에서는 탈수한 희토류염화물에 염화칼슘, 염화나트륨 또는 염화칼륨을 5~10% 첨가한 염욕재료를 전기로에 투입하고 염욕온도 $850\sim 950^\circ\text{C}$, 전해전압 8~12 V로 전해한다. 전해가 진행됨에 따라 전해액이 감소되므로 무수염화희토를 투입하면서 전해를 계속한다. 로 밑바닥에 석출되는 미시메탈은 일정시간 간격으로 출탕구에서 꺼내며, 발생한 염소가스는 가스세정장치에 보내 수산화나트륨 용액으로 흡수시켜 아염소산나트륨으로 회수한다. 초기에는 금속음극의 소재로서 철을 사용하였기 때문에 미시메탈과 철과의 합금화 문제가 발생하였으나 실용상 크게 문제가 되지 않았다. 철 불순물의 유입을 차단하고 보다 고순도의 미시메탈을 제조하기 위해서는 Mo나 Ta를 음극으로 사용한다. 노재로는 마그네시아와 같은 내화벽돌이 사용된다.

4.3.2. 불화물 옥 산화물 전해법(oxide-fluoride electrolysis)

기본개념은 알루미늄의 전해정련과 동일하다. 불화물 옥에 희토류산화물을 투입하여 전해하는 방법으로 1970년도 U.S. Bureau of Mines RI의 Shedd가 개발하였다. 희토류 산화물은 안정도가 매우 높기 때문에 불화염화물과는 달리 흡수성이 없는 안정한 물질이다. 몇몇 희토류 산화물과 불화물의 분해전압을 Fig. 8에 나타내었는데,⁷⁾ $800\sim 1,100^\circ\text{C}$ 의 전해온도에서 산화물의 이론분해전압은 2.4~2.6 V로 낮으나, 반면에 불화물은 4.6~5.6 V로 높다. 그런데 NdF_3 의 경우 융점이 $1,373^\circ\text{C}$ 로 높기 때문에 단독으로는 용융염전해에 사용하기가 곤란하다. LiF(융점 483°C), BaF_2 (융점 $1,353^\circ\text{C}$)를 적절히 첨가할 경우 700°C 의 융점을 갖는 삼원공용 혼합염을

Fig. 8. Theoretical decomposition voltage of some rare earth fluorides and oxides.

만들 수 있으며, 여기에는 수 %의 희토류 산화물의 용해가 가능하다.

통상 미시메탈의 제조에는 REF_3 50%, LiF 30%, BaF_2 20%의 조성을 갖는 혼합용융염이 사용되며, 이때 사용되는 용융염 전해조는 Fig. 3과 동일 형태이다. 900~1,000°C의 전해온도에서 희토산화물을 투입하여 용해한 다음 9~12 V의 전압으로 전해한다. 1970년 10,000 A급 로가 가동된 이래 20,000 A급 전해로도 개발되었다.

실제 전해시 염욕중에 희토산화물의 농도가 낮아지면, 불소가 대신 전해되어 절연성의 불화탄소피막이 흑연양극 표면에 덮히게 되고 전류의 통전이 어렵게 된다. 반대로 산화물 투입이 지나치면 불용해 산화물이 로 밑바닥에 가라앉아 고융점 화합물이 석출하게 되는 문제점이 발생하므로 희토 산화물의 투입량은 정밀하게 제어되어야 한다. 통상 실제 상용 시스템의 경우에 연속전해조업시 효율은 80~85%, 물질수율은 90~95% 정도다. 전해시 양극에서 생성되는 산소가스는 흑연전극과 반응하여 탄산가스로 되며 이를 반응식으로 나타내면 아래와 같다.

이 전해방법에서는 흡습성염화물의 혼입이 억제되기 때문에 고순도의 미시메탈의 제조가 가능하다. 실제로 수소 흡장합금용 고순도 미시메탈은 이 방법으로 대량 생산되고 있으며, 일본의 경우 연간 2,000 톤 생산되고 있다. 또 세륨, 란타넘 같은 순금속도 생산되고 있을 뿐 아니라 Nd-Fe-B 자석용 Nd 메탈도 1,050~1,100°C의

전해온도에서 제조되고 있다. 또 다른 시도로 Nd-Fe 상태에서도 가장 낮은 용점을 갖는 공정조성(640°C) 부근의 저용점 합금조성을 얻기 위해서 소모성 철음극 전해조를 사용한다. 이때 소모전극(음극)을 순철로 하고 온도 850~950°C에서 전해하면 Fe를 10~20% 함유한 Nd-Fe 합금을 제조할 수 있다. 이 방법으로 자석합금용 원료를 대량 생산하고 있다.

4.3.3. 불화물 전해법 (electrolysis of fluoride)

불화물 전해시 흑연 양극을 사용하면 산소가 탄소와 결합하여 양극 표면에 전기 부도체 막을 형성시키는 양극효과가 발생하게 된다. 그러나 불화리튬을 다량 함유하는 용융염을 사용할 때 양극효과를 일으키기 어려운 흑연 전극을 함께 사용하면 불화물 전해도 가능하다. 이 방법에 의해 Nd-Fe-B 자석용 Nd 모합금이 제조된다. 예로서, 불화네오뎀 40~76%, 불화리튬 24~59% 혼합염을 용융염으로 하고, 흑연양극과 소모성 음극으로 순철을 사용하여 온도 900~950°C, 전압 8~12 V에서 전해 가능하다. 특히, 금속의 석출량에 대응하여 불화네오뎀을 투입함으로써 전해를 연속적으로 할 수 있다. 이때 전류 효율은 70~72%, 얻어지는 합금조성은 Nd 76~81%, Fe 19~24%로 알려져 있다. 전해시 석출되는 합금을 모으기 위하여 Nd와 합금이 거의 일어나지 않는 Mo, W 소재로 만든 접시형 용기를 사용한다. 이 방법의 특징으로는 고순도의 모합금을 얻을 수 있고, 전해 용해로 밑바닥에 침강물이 적어지기 때문에 장시간 연속적인 전해가 가능하다. 결점으로는 배기되는 불소가스를 무공해 처리하기 위한 설비에 비용이 많이 소요된다는 점이다.

5. 맺음말

희토류 금속 및 화합물의 확보와 제조기술개발은 최근 부품소재 산업의 핵심 사안으로 등장하였다. 따라서 희토류 금속소재 관련 기술의 사업화를 위해서는 희토류 광석의 확보는 물론, 이로부터 가능한 각종 희토류 금속의 생산, 소재화, 부품가공에 이르는 일관된 기술개발과 생산체계의 구축이 요구된다. 또한 최종적으로 희토류 자원의 세계최대 공급국인 중국으로부터의 공급 불안정에 대처하기 위해서는 국내 희토류자원의 확보가 중요하고, 폐기물 발생을 최소화하는 친환경 침출 및 분리공정 개발과 품질 불균일성을 개선하기 위한 분리공정의 공정제어 자동화연구와 함께 희토류 금속을 이용

한 새로운 기능소재-부품 개발전략도 매우 중요하다. 다 행히 최근들어 첨단산업의 발달에 따라 관련 희토류 관련 소재화와 제련 연구도 활발해 지고 있으므로¹²⁾ 그동안 불모지나 다름없었던 희토류금속의 제조와 고순도화 기술의 자체 확보를 기대한다.

후 기

본 연구자료는 지경부/산업기술연구회의 협동연구사업 일환인 “국내산 합희토류광으로부터 희토류소재 제조기술 개발”의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Yu Zongsen, Chen Minbo, 1995: *Rare Earth Element & Their Applications*, pp. 150-167, Metallurgical Industry Press, Beijing
2. 하영구, 하윤경, 1999: “란탄족 원소들의 화학”, pp. 526-616, 푸른길, 서울.
3. 김성돈, 김준수, 이진영 외2인, 2004: *홍천산 모나자이트의 가성소다 분해 및 침출*, 資源리싸이클링, 13(4), pp. 11-16.
4. M. Isshiki, 1996: *Purification of Rare Earth Metals, Vacuum*, 47(6), pp. 885-890.
5. 이경한, 최걸, 김대형, 유옥종, 2000: 자원총람, 한국자원연구소, pp. 411-421, 560.
6. C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, 1992: *Extractive Metallurgy of Rare Metals*, Int. Met. Rev. 37(5), p.197.
7. 高橋正雄, 増子 昇, 1979: 工業電解の化學, pp. 72-79, アグ社.
8. (株)シーエムシー, 1985: *レア·アスの最新應用技術*, pp. 56-59.
9. 박형규, 2012: 희토류 금속 제조방법 개요, 정밀화학, 통권 No.112, pp. 22-30.
10. Ram A. Sharma, 1987: *Neodimium Production Processes*, Journal of Metals, 39(2), pp. 33-37.
11. 徐光 編, 1995: 多嚙鞠 中冊, 2版, pp. 106-164, 北京, 冶金工業出版社.
12. 이만승, 전호석, 2010: 희토류광석의 제련 및 분리기술, 資源리싸이클링, 19(6), pp. 27-35.

朴 馨 圭

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제15권 2호 참조

李 珍 榮

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제11권 2호 참조

趙 星 昱

- 1994 Tohou Univ. 금속공학 박사
- 1991 서울대학교 금속공학 석사
- 1984 서울대학교 금속공학 학사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원

金 俊 秀

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제11권 2호 참조