



## 희소금속 제련 및 재활용을 위한 용융염 공정

글 \_ 이태혁, 이종현  
충남대학교 신소재공학과

### 1. 서론

희소금속(Rare Metal)은 전 세계적으로 매장량이 적거나 추출이 어려운 금속자원 중 현재 산업적 수요가 있고 향후 수요 신장이 예상되는 금속원소 및 극소수의 국가에 매장량과 생산이 편재되어 있거나 특정국에서 전량을 수입해 공급에 위험성이 있는 금속 원소로 정의한다.<sup>1)</sup> 이러한 희소금속은 산업적 기준에 따라 정의되며 국가 혹은 시대에 따라 그 대상이 변화될 수 있으며, 우리나라는 Table 1과 같이 현재 산업적 수요가 있고 향후 녹색 산업 및 첨단산업 성장에 따라 급격한 수요 증가가 예상되는 35종, 56개 금속 원소로 정의하고 있다.<sup>2)</sup> 희소 금속은 첨단·녹색 산업의 경쟁력을 좌우하는 필수 불가결한 금속으로 IT산업과 의료, 군사, 자동차, 우주항공 및 NT 분야 등 다양한 산업에서 다양한 품종의 고기능성 재료 및 부품개발로 이어지고 있어, 그 중요성이 매우 커지고 있기에 “산업의 비타민”, 또는 “줄기 금속(Stem Metals)” 이라 거론되고 있다.

Table 1. Classification of Rare Metals

구분	종류	원소	개수
희소 금속	알칼리/알칼리 토금속	Li, Mg, Cs, Be, Sr, Ba	6
	반금속 원소	Ge, P, As, Sb, Bi, Se, Te, Sn, Si	9
	철족 원소	Co, Ni	2
	보론그룹 원소	B, Ga, In, Tl, Cd	5
	고융점 금속	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re	11
	희토류 금속	REE 17종(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y)	1
	백금족 원소	Ru, Rh, Os, Pd, Ir, Pt	1
합 계			35

이와 같이 산업적으로 매우 중요한 희소금속의 중요성이 커지고 있지만, 희소금속 80%가 5개국(중국, 캐나다, 러시아, 호주, 미국)에 편중 매장되어 있으며, 첨단산업 성장에 따른 수요 증가 및 보유국의 자원보호정책 강화에 따른 공급 불안정성 확대로 가격이 상승하고 있다. 공급 불안정성의 확대와 가격 급상승 그리고 21세기 내 희소금속 자원 소재 고갈 문제가 대두되면서 각국의 희소금속 확보 경쟁이 치열해지고 이는 영토 및 정치 문제로 확대되고 있는 상황이다. 이와 같이 산업적으로 매우 중요한 희소금속은 자원 매장량의 한계성 때문에, 희소금속을 대량으로 소비하는 기업과 국가를 중심으로 관련 자원 확보에 많은 노력을 기울이고 있다.<sup>3)</sup>

우리나라와 같이 희소금속 빈국인 일본은 천연자원의 안정적 공급을 위해 해외자원개발뿐만 아니라 폐기물을 이용한 희소금속 자원의 순환을 통해 희소금속자원의 대체 공급원으로 사용하고 있다. 희소금속 자원 순환형 사회 구축을 위해 리사이클링(Recycle), 재사용(Reuse), 및 사용 저감(Reduce)의 기본원칙을 제시하고, 도시에서 배출되는 폐IT제품, 폐휴대폰 및 폐가전제품 등의 폐기물을 파악해 “도시광산(Urban Mining)”의 개념을 도입하여 도시광산으로부터 희소금속자원을 회수하려는 연구를 진행 중에 있다. 또한, 세계 최고의 소재산업 강국으로 희소금속 제련, 정련 및 소재화 기술을 바탕으로 도시광산 내 희소금속의 추출 및 재활용 기술 개발 및 기업 육성을 통해 희소금속 재활용을 확대하고 있다.<sup>4)</sup>

우리나라의 경우 철강 합금 소재 용 희소금속인 망간,



니켈, 몰리브덴 등은 국내에서 생산, 공급, 수출이 이루어지고 있으며 자급률(망간: 70%, 니켈: 66%, 몰리브덴: 44%)도 비교적 높은 수준이다. 그리고 동과 아연 제련 시 부산물의 형태로 인듐, 카드뮴, 비스무스, 셀레늄, 백금 등을 소량 생산하고 있다. 하지만 이외의 희소금속은 국내 수요 대부분을 수입에 의존하고 있으며, 국내 제련 기술 미흡과 관련 인프라 부족으로 인해 광석보다 소재(금속, 화합물) 수입이 대부분이다. 이와 같이 국내 수요 희소금속 대부분을 수입에 의존하기 때문에 중국 등 자원보유국의 수출입 통제를 통한 각종 희소금속의 자원 무기화, IT 산업의 급격한 변화로 세계적 수급 및 가격 불안 요인이 상존하며 이에 대한 국내의 대응 수단의 거의 없다. 다만, 대체소재기술, 재활용기술개발 및 자원 확보 정책이 유일한 대응책으로 기대되고 있다.<sup>1)</sup>

하지만, 우리나라는 2차 가공, 소비재 생산 위주의 산업구조, 그리고 국내 부존자원의 부족함으로 인해 제련 및 기초 소재 산업의 공동화가 가속되는 추세이며, 국내에서 제련되는 일부 금속을 제외한 비철 금속에 대한 기반기술, 핵심 기술 및 미래 기술이 선진국의 기술대비 현격한 수준 차이를 보이고 있다. 희소금속의 재활용 측면에서도 도시광산으로부터 희소금속의 추출 및 재활용에 관한 기술 및 산업 인프라가 매우 부족한 실정으로 대부분의 희소금속 스크랩 및 사용 후 폐기제품은 대부분 국외로 유출되고 있는 실정이다.

이러한 견지에서 본고에서는 친환경 희소금속의 제련 및 재활용 기술인 용융염 전해 공정을 설명하고 본 연구실에서 수행하고 있는 용융염 전해법을 이용한 희소금속(지르코늄, 네오디움, 스칸듐)의 제련 및 정련, 재활용 기술을 기존 기술과 비교하여 설명하고 용융염 전해 공정을 통해 제조된 지르코늄, 네오디움, 스칸듐의 특성을 소개하였다.

## 2. 용융염 전해 공정

용융염(molten salt)이란 이온 결정으로 되어 있는 금속염을 가열하여 용융시켜 만든 고온의 이온성 액체를 말하며, 이러한 용융염을 전해질로 사용하여 목적으로

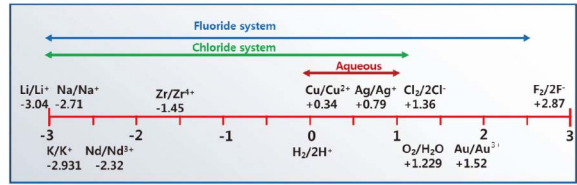


Fig. 1. 용융염 전해질과 수(H<sub>2</sub>O) 전해질의 환원 전위 창과 주요 금속의 산화 환원 전위

하는 금속을 제련 및 정련하는 방법을 용융염 전해 공정이라고 한다. 용융염 전해 공정은 수(H<sub>2</sub>O) 전해질을 이용한 전해 공정에 비해 상대적으로 고온에서 공정이 이루어지기 때문에 화학 반응속도 및 전기 전도성이 매우 높은 장점을 가지고 있다. 반응 생성물의 확산과 이온 공급이 빠르기 때문에 전해질 내 농도 분극의 영향이 적어 공정 시 인가 가능 전류밀도가 크고 전류 효율이 우수한 장점을 가지고 있다. 또한, 수 전해질에 비해 전해 환원을 위한 환원 전위 창(electro-chemical window)이 넓기 때문에 수 전해질을 이용해 환원이 불가능한 금속의 제련 및 정련이 가능하며 고융점 금속 산화물의 제련이 가능하다. Fig. 1은 주요 금속의 환원 전위와 수 전해질과 용융염 전해질의 환원 가능 범위를 나타낸 그림이다. 그리고 기존 금속 제련 공정에 비해 공정이 간단하며, 비교적 에너지 소모가 적고 CO<sub>2</sub> 및 독성가스의 배출을 줄일 수 있어 경제적이고 친환경적인 공정으로 다양한 금속의 제련 및 정련에 적용하여 사용하고 있다.

용융염 전해 공정은 전해 제련(electro winning)과 전해 정련(electro refining)으로 구분할 수 있으며, 각 공정에 대한 모식도는 Fig. 2를 통해 나타내었다. 용융염 전해 제련은 Fig. 2(a)와 같이 전극 구성을 양극(anode)은 환원 전위가 높은 금속(탄소, 백금 등)을 사용하고 음극은 용융염과의 반응성이 없는 금속을 사용한다. 전해질은 용융염에 목적 금속을 할로겐화(M<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>, M<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, M=metal)한 후 용융시켜 사용을 한다. 전해 제련 시 음극에서는 전해질에 이온화되어 있는 목적 금속을 환원 공정을 통해 회수할 수 있으며 양극에서는 산화 과정을 통해 할로겐 가스가 발생하게 되는데 기본적인 전극 반응은 다음과 같다.



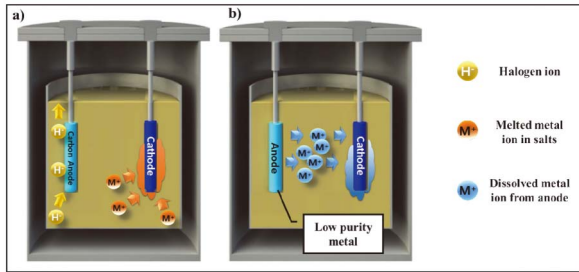
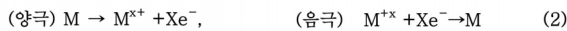


Fig. 2. a) 용융염 전해 정련 공정 모식도 b) 용융염 전해 정련 공정 모식도

용융염 전해 정련 공정은 Fig. 2(b)와 같이 양극은 낮은 순도의 목적금속을 사용하며 음극은 용융염과 반응성이 없는 금속을 사용하며, 전해질은 용융염에 할로젠화 상태의 목적금속을 미량 첨가하여 사용하는데 이는 정련 속도와 에너지 효율 증가를 위함이다. 용융염 전해 정련 시 양극에서는 목적금속의 이온화가 발생하여 전해질에 용융되며 음극에서는 전해질에 이온화되어 있던 목적금속의 환수가 가능하며 기본적인 전극 반응은 다음과 같다.



현재 용융염 전해 공정은 알칼리 금속(Li, Mg, Na, K)과 같은 경량 금속 및 알루미늄 금속 또는 알루미늄 기반 합금을 제조하는 일반 산업 분야 뿐 아니라 고용점 희소 금속인 티타늄, 탄탈륨, 니오븀, 세륨 등의 제조, 그리고 원자력 산업 분야에서 우라늄 염 또는 산화물로부터 금속 우라늄을 제조하는 등의 다양한 분야에서 적용되고 있으며 최근 들어 사용후핵연료의 재활용 방법으로도 적용되어 연구가 진행 중이다.<sup>5-9)</sup>

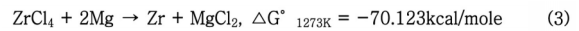
### 3. 용융염 공정을 이용한 희소금속 제련 및 재활용 기술

#### 3.1. 지르코늄

국내에서 사용되는 지르코늄은 전량 수입에 의존하고 있으며, 그 양은 2013년 기준 10,984톤, 8,397만 달러에 이른다. 지르코늄의 수입 형태는 지르코늄 정광, 지르코늄 화합물, 지르코늄 금속의 형태로 수입되며 이 중 금속 지르코늄의 수입량은 352톤, 4,585만 달러에 이른다.<sup>10)</sup>

금속 지르코늄은 낮은 중성자 흡수율과 우수한 내식성, 기계적 특성으로 인해 국내에 수입되는 금속 지르코늄은 대부분 원자력 산업 소재로 사용되며, 이중 약 90%는 노심 소재인 핵연료 피복관으로 사용되고 있다. 그리고, 일부는 특수합금의 첨가원소 및 폭약제로 사용된다.

금속 지르코늄의 제조법은 공업적으로 Kroll 법이 이용되고 있다.<sup>11)</sup> Fig. 3(a) 과 같이 원료 광석을 아크로에서 환원시켜 탄소화물과 질소화물을 만들고, 이를 반응기에 장입한 이후 1,000°C 이상으로 가열한 뒤 염소가스를 주입하여 염소화 공정을 실시한다. 이와 같은 공정을 통해 지르코늄과 함께 불순물도 같이 염소화가 되며 그 후 응축 조에서 증기압 차이를 이용하여 순수한 ZrCl<sub>4</sub>를 얻는다. 얻어진 ZrCl<sub>4</sub>를 증기화 하여 약 800°C에서 액상 마그네슘과 식(3)과 같은 반응을 통해 금속 지르코늄으로 만들고, 이어서 비활성기체 속에서 용해하여 지금(Base metal)으로 만든다. 판·선 등으로 가공하는 순도가 높은 금속(99.8% 이상)은 요오드화 지르코늄의 열분해, 염화 지르코늄의 용융염 전기분해 등에 의해서 만든다.



모든 지르코늄 원광에는 지르코늄과 화학적 특성이 비슷한 하프늄(Hf)이 2~3% 포함되어 있는데, 이는 열중성자 흡수 단면적이 지르코늄에 비해 600배 정도 높기 때문에 금속 지르코늄의 핵연료 피복관 적용 시 제련과정에서 하프늄이 반드시 제거되어야 한다. 지르코늄 스펀지 내 하프늄을 제거하기 위해서는 Fig. 3(b)와 같이 용매추출법과 다단의 염화 공정과 같이 복잡한 공정을 거

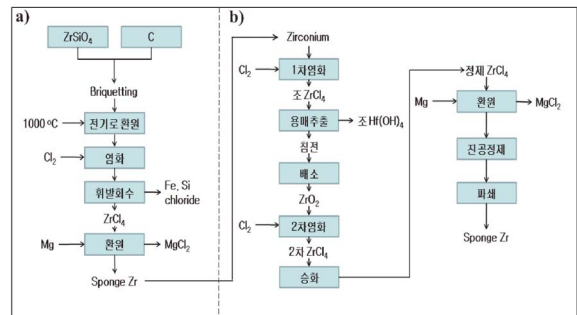


Fig. 3. Kroll 법을 이용한 금속 지르코늄 제련 공정: a) 지르코늄 스펀지 제조 공정, b) 지르코늄 내 하프늄 제거 공정



쳐야 한다.<sup>12)</sup>

원광부터 핵연료 집합체 제조 공정 중 발생하는 금속 지르코늄 스크랩의 경우, 스크랩의 분류, 세척 후 직접 재활용이 가능한 on grade 스크랩과 오염원 제거를 위해 추가적인 정련공정이 필요한 off grade 스크랩으로 분류할 수 있으며, 각 스크랩 발생원은 Fig. 4를 통해 나타났다.<sup>13)</sup> Fig. 4와 같이 off grade 스크랩의 경우 산화물, 합금첨가 원소가 포함되어 있으며 일부 가공과정 중 혼입된 불순물도 존재한다. Off grade 스크랩의 경우, 하프늄이 제거된 상태의 금속 지르코늄 스크랩이기 때문에 추가적인 하프늄 제거 공정은 필요하지 않지만, 현재 지르코늄 스크랩 재활용 공정은 Fig. 3(a)와 같이 금속 지르코늄 제조 공정과 동일한 Kroll 공정을 통해 재활용되고 있다.<sup>14)</sup>

이와 같이 Kroll법을 이용한 금속 지르코늄 생산 및 재활용 공정은 다단의 염소화 공정과 고온의 환원공정 등의 매우 복잡한 공정을 거쳐야 한다. 또한 사용되는 유기 용매가 고가이며, 공정 중 발화 위험이 있으며, CN(chloroacetophenone) 가스, Cl(chlorine)가스 등의 독성물질을 사용해야 하기 때문에 국내 제조 산업시설 구축에는 제약이 있다. 따라서 보다 환경친화적이고, 에너지 소모가 적은 경제적인 지르코늄 제련 및 재활용 공정이 필요하다.

용융염 전해 공정을 이용한 금속 지르코늄의 제련 및 재활용 공정은 기존의 Kroll 공정에 비해 비교적 적은 비용으로 CN가스, Cl가스와 같은 독성 물질의 발생 없이 지르코늄을 제련, 재활용할 수 있는 친환경 기술로서 Fig. 5를 통해 공정도를 나타내었다. 먼저 지르콘 샌드

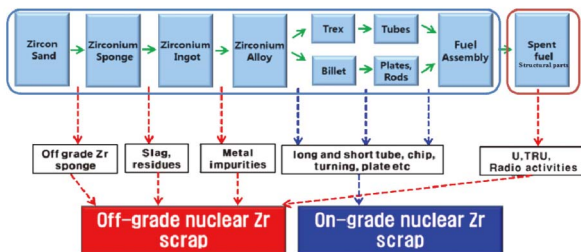


Fig. 4. On-off grade nuclear Zr scrap의 분류도

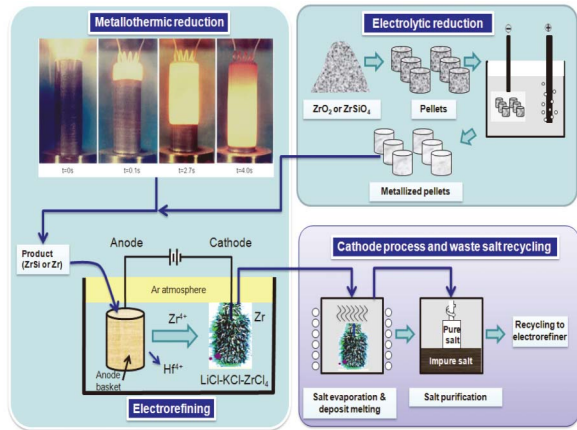
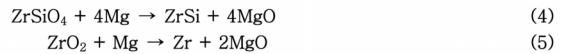
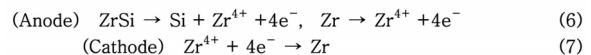


Fig. 5. 금속 환원법 및 용융염 전해정련 공정에 의한 원자로급 Zr 제조 공정도

(ZrSiO<sub>4</sub>) 또는 ZrO<sub>2</sub>로부터 금속환원 공정 및 용융염 전해 환원공정을 통해 ZrSi 또는 Zr 분말을 제조한다.



제조된 ZrSi 또는 Zr분말을 아크 용해법을 이용하여 잉곳화 한 후 용융염 전해 공정을 통해 지르코늄을 회수한다. 용융염 전해 공정은 잉곳화 한 금속 지르코늄을 양극으로 사용하고 음극은 용융염에 안정한 금속을 사용하며, 전해질은 용융염에 ZrF<sub>4</sub>를 미량 첨가하여 사용한다. 전해 제련 시 양극에서는 지르코늄의 이온화가 발생하여 전해질로 용해되며, 음극에서는 이온화된 지르코늄의 회수가 가능하다. 이때, 지르코늄과 하프늄의 환원 전위차 (Hf<sup>4+</sup>/Hf: -1.108V, Zr<sup>4+</sup>/Zr: -1.088V)를 이용해서는 공업적으로 분리가 어려우나 Zr와 Hf 염화물의 불균화반응 차이로 인해 지르코늄의 선택적 회수가 가능하여 하프늄의 함량이 제어된 원자로 급 지르코늄의 회수가 가능하다.<sup>12)</sup> 이때 양극과 음극에서 일어나는 기본적인 반응은 다음과 같다.

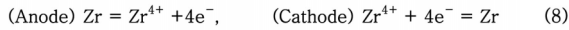


용융염 공정을 이용한 지르코늄 스크랩의 재활용은 지르코늄 스크랩을 양극으로 이용하여 공정이 진행되며 양극에서 불순물과 상이한 분해전압을 제어하여 지르코늄을 전기화학적으로 양극용해 시킨 뒤 음극에 전착시키는





기술이며, 이때 지르코늄보다 귀한 불순물 원소들은 입자 형태로 전해조에 누적되게 되며 비한 원소들은 용융염 내로 용해된다. 이때 양극과 음극에서 일어나는 기본 전극 반응은 다음과 같다.



금속 지르코늄 제련과 재활용 공정에 사용되는 전해질은 불화물계, 염화물계, 불화물 염화물 혼용계 모두가 사용이 가능하며 공정점으로 조성제어 시 용융온도를 낮추어 공정을 진행할 수 있다. LiCl-KCl 공용 조성의 경우 용점이 353°C이고 LiF-KF의 공용 조성은 492°C로 기존의 Kroll 공정 온도인 1,000°C에 비해 매우 낮은 장점이 있다. 또한 용융염은 수계전해질에 비해 높은 온도에서 공정이 가능하기 때문에 확산속도가 빠르고 전해질의 전기화학적으로 분해되는 전압이 높아 안정적으로 지르코늄을 회수할 수 있다.

또한, 발생하는 염 폐기물은 결정화 공정에 의해 핵심 원소인 Hf를 제거하고 대부분의 염을 전해 공정에 재활용할 수 있어, 기존의 Kroll 법을 이용한 금속 지르코늄 제련 공정에 비해 독성이 강한 염소가스를 전혀 사용하지 않고, 복잡한 용매추출단계도 필요 없으며 추가적인 환원제의 공급 없이 전해 공정만으로 금속 지르코늄의 제련 및 재활용이 가능하기에 생산 단가를 대폭 줄일 수 있으며, 장비의 부식문제 및 환경오염 우려를 원천적으로 제거할 수 있는 차세대 공정이다.

Fig. 6은 용융염 전해 정련 법을 이용하여 off-grade 지르코늄 스크랩에서 회수된 금속 지르코늄의 사진과 XRD 분석 결과이며, 전극의 구성, 전해질 조성 등 상세

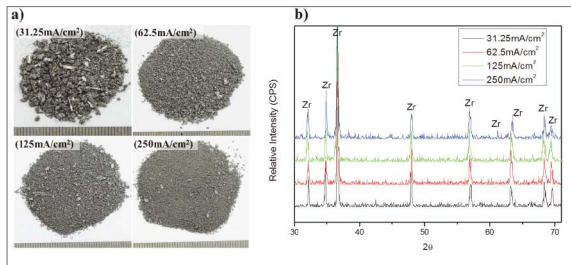


Fig. 6. 용융염 전해 정련 공정을 통해 회수된 금속 지르코늄 a)인가 전류 밀도에 따른 지르코늄 b)회수된 금속 지르코늄의 XRD 분석 결과

Table 2. Off grade Zr scrap 재활용을 위한 용융염 전해정련 실험 조건

항목	실험조건
공정온도	염화물: 400~600°C, 불화물: 600~800°C
분위기	산소, 수분 함량이 100ppm 이하로 제어된 Ar 분위기의 Glove box 사용
전해조 규격	Ni 재질의 원통형 전해조 사용 (dia.: 300mm, height: 200mm)
전해질 조성	염화물 공용조건 (LiCl-KCl, M.P.: 352°C), 불화물 공용조건 (LiF-KF, 492°C)
양극 소재	Zirlo (Zr-1wt%Nb-1wt%Sn-0.1wt%Fe) tube
음극 소재	STS 304 rod (dia.: 8mm)

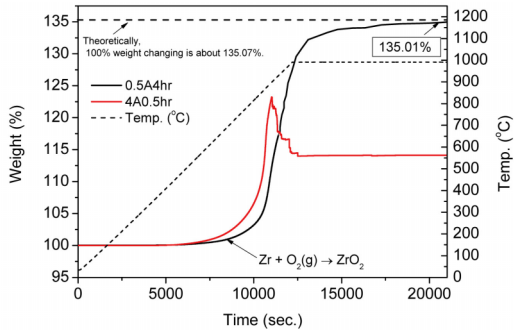
한 실험조건은 Table 2에 기술하였다. XRD 분석 결과 모든 실험조건에서 회수된 전착물은 금속 지르코늄임을 확인하였다 (Fig. 6(b)). 회수된 금속 지르코늄의 크기는 실험 조건 중 최대 전류밀도 인가 조건인 250mA/cm<sup>2</sup>에서는 회수된 지르코늄의 크기가 500µm 이내로 제어되었고 최소전류밀도인 31.25mA/cm<sup>2</sup>에서 최대 3mm 크기의 조대한 전착물이 회수되었다.

초기 양극재는 off grade 지르코늄 합금으로 미국 Wahchang에서 제조하는 상용화 원자로 급 지르코늄 합금인 Zirlo를 사용하였다. 전해정련 공정 후 정련 효과 검증을 위해 전착물의 주요 불순물에 대한 함량을 ICP-MS로 분석하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 주요 불순물인 철(Fe), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 모두 용융염 전해정련 후 초기 합금 조성에 비해 크게 감소하는 것을 확인하였으며 전착물 내의 불순물의 총함은 800ppm 이하로 제어되었다. 불순물 중 철은 지르코늄과 산화환원 전위 차이가 작아서 인가 전류밀도가 증가할수록 전착물에서 철의 함량이 증가하는 경향을 나타내었지만 최대 인가 전류 조건에서 264ppm으로 원자로 급 지르코늄으로 사용하기에는 충분한 수치를 나타내었다.<sup>15)</sup> 니오븀의 경우 전 조건에서 거의 검출되지 않았으며, 주석은 산화 환원 전위가 지르코늄과 비교적 큰 차이 (약 0.3V)를 지니지만 전해질 온도인 700°C 이하의 온도에서 액화(용점: 232°C)되어 전해염에 혼합되어 있으며 염이 전착물에 공전착 시 함께 검출된 것으로 판단된다.

Fig. 7은 지르코늄 전착물의 열중량 분석을 실시한 결과이다. 붉은 실선은 최대전류밀도 인가조건(250mA/cm<sup>2</sup>)에서 전착된 지르코늄의 분석 결과이며, 검은 실선은 최

Table 3. 지르코늄 전착물의 주요 불순물 분석 결과

Element	Nd (ppm)	Sn (ppm)	Fe (ppm)	Total (ppm)
31.25 mA/cm <sup>2</sup>	N.D	166	40	206
62.5 mA/cm <sup>2</sup>	16	556	54	626
125 mA/cm <sup>2</sup>	N.D	594	86	680
250 mA/cm <sup>2</sup>	28	504	264	796



**Fig. 7.** 지르코늄 전착물의 TGA 분석결과 (검은선 :  $31.25mA/cm^2$ , 붉은선 :  $250mA/cm^2$ ).

소 전류밀도 인가조건( $31.25mA/cm^2$ )에서 회수된 전착물에 대한 중량 변화 결과이다. 최대전류밀도 인가조건에서 회수된 시료는 약  $500^\circ C$  영역에서 Zr이  $ZrO_2$ 로 산화되면서 무게가 증가하다가 약  $850^\circ C$ 에서 다시 무게의 감소가 나타났다. 본 현상은 지르코늄 전착물 내에 공존하는 전해염이 기화되면서 무게가 감소된 것으로 판단된다. 최소 전류밀도 인가조건에서 가장 조밀하게 전착된 시료의 경우 전해염의 기화에 의한 무게감소는 나타나지 않았다. 이론적으로 Zr이  $ZrO_2$ 로 산화될 때 초기 중량 대비 135.07% 증가 하게 되는데 본 시료는 산화 공정을 통한 무게 증가가 초기 중량 대비 135.01%로 이론적 무게 증가량과 거의 유사한 수치를 나타냈다. 용융염 전해 정련공정은 수분 및 산소함량이 10ppm 이하로 제어된 분위기에서 진행되기에 산소와의 반응을 원천적으로 차단하여 산소가 거의 검출되지 않은 것으로 판단된다. 특히 두 시료의 산화 개시온도를 비교해 보면  $100^\circ C$  이상 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이는 금속 지르코늄을 회수 후 후처리 공정에서 발생하는 산화를 방지하기 위해서는 치밀한 구조의 금속 지르코늄을 회수하는 것이 유리하다. 열중량 분석, SEM 분석을 종합할 때 염의 공전착 방지 및 산소함량 저감을 위해 전착물 내부밀도를 반드시 조밀하게 유지시켜야 하며 이를 위해 전류밀도는 낮게 유지하는 것이 이후 공정에서 취급 시 안정하면서 산화 방지를 통한 최종 금속 지르코늄의 산소함량 저감 측면에서 유리하다.

### 3.2. 네오디뮴(Nd)

희토류 금속 관련하여 현재 산업적으로 가장 큰 시장을 형성하고 있는 것은 Nd-Fe-B 자석으로서 국내 수요는 대부분 수입에 의존하고 있다. 희토류 광석부터 제련, 정련 모두 중국이 세계 독과점 구조 형태를 띠고 있으며 중간소재인 네오디뮴 잉곳, 네오디뮴 분말, 네오디뮴 합금 등도 미국과 일본이 카르텔화 하여 독점화를 강화하고 있다. 우리나라의 경우 영구자석을 생산하고 있지만, 전자용 영구자석만 생산하고 있으며 구동용 영구자석은 전량 수입하고 있다. 고부가가치의 bond 자석은 주로 일본에서 수입되고 있으며, 일반 소결 자석은 완제품 또는 반제품 형태로 중국에서 수입되는데, 네오디뮴 및 사마륨(Sm) 등이 함유된 분말 자성 소재의 국내 시장규모는 연간 1조 2,000억 원 대로 추정된다. 이전에는 정제 희토류 금속이 고가라는 점과 몇 가지 희토류 원소가 혼합되어 있는 미시메탈(mische metal)이 활용 측면에서 큰 문제점을 야기하지 않기 때문에 미시메탈이 산업적으로 가장 수요가 많았으나, 최근 들어 네오디뮴 자석의 용도개발과 수요가 증가하면서 네오디뮴 금속의 중요성이 급부상되고 있다. 아직 국내에서는 네오디뮴 금속의 생산, Nd-Fe-B 자석 제조, 고부가 가치 제품이 bond 자석 등의 제조에 관한 산업적 생산은 전무하며 국내 수요를 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

기존의 네오디뮴 제련 공정은 크게 금속 열 환원법과 전해제련법으로 나눌 수 있으며 각 공정의 간단한 공정도는 Fig. 8을 통해 나타내었다. 기존의 금속열환원법과 전해제련법으로 고순도 네오디뮴을 얻기 위해서는 고순도의 불화물 네오디뮴( $NdF_3$ ) 원료가 필수적으로 필요하다. 불화물 네오디뮴의 제조 방법은 산화 네오디뮴( $Nd_2O_3$ )에 2불화수소암모늄( $NH_4HF_2$ )을 혼합하여  $300^\circ C$  정도로 가열하여 불화물 네오디뮴을 얻는 방법과 네오디뮴 아세트산( $C_6H_{12}NdO_6$ )염 수용액에 불산을 가하여 합수 불화물을 침전시켜 여과·세정하고  $300\sim 500^\circ C$ 에서 건조하여 네오디뮴 불화물을 얻는 방법이 있다.<sup>16)</sup> 금속 열 환원법은 금속 칼슘을 환원제로 사용하는데 사용하는 금속 칼슘은 증류 정제하여 사용한다. 네오디뮴 불화물과 금속 칼슘을 혼합하여 산화칼슘으로 라이닝된 탄탈륨, 몰리브

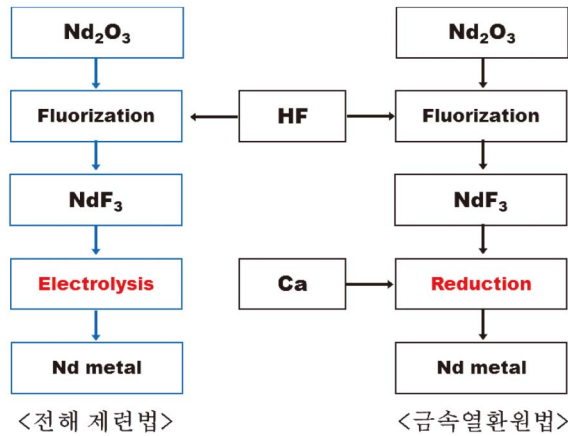
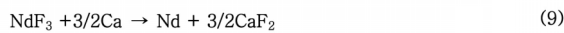


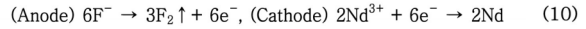
Fig. 8. 네오디뮴 제련 기술인 금속열환원법과 전해제련법의 공정 흐름도

덴 재질의 retort를 진공 로에 장입하고, 불화성가스 분위기에서 900~1,300°C로 가열하여 환원하며 그 반응식은 아래와 같다. 환원 후 생성금속의 용점 이상으로 가열하면 금속을 용융 상태로 분리할 수 있다. 이와 같은 반응은 네오디뮴 이외에도 디스프로슘(Dy), 테르븀(Tb), 가돌리늄(Gd) 등도 동일한 금속 칼슘을 이용한 금속 열 환원법으로 제련이 가능하다.<sup>17)</sup>



네오디뮴의 전해 제련법은 금속 열 환원법과 동일하게 고순도 불화물 네오디뮴 원료의 제조가 우선적으로 이루어진다. 불화물 네오디뮴의 경우 용점이 1,373°C로 높기 때문에 단독으로는 전해정련의 어려움이 있어 LiF(용점 483°C)와 적절히 혼합하여 700°C의 공용 온도를 가지는 혼합염을 제조한다. 전극의 구성은 양극의 경우 흑연 양극을 사용하며 음극은 회수된 네오디뮴과 반응성이 거의 없는 몰리브덴, 텅스텐 등의 소재를 사용한다. 일반적으로 불화물 전해 시 흑연 양극을 사용하면 산소가 탄소와 결합하여 양극 표면에 전기 부도체 막을 형성시키는 양극효과가 발생하게 되는데 LiF를 다량 함유한 염을 사용하게 되면, 흑연 전극에서 양극효과는 발생하지 않는다. 이와 같은 방법으로 LiF-NdF<sub>3</sub> 염을 전해 제련하게 되면 음극에서는 목적 금속인 네오디뮴을 회수할 수 있으며, 양극에서는 가스가 발생하게 되는데 기본적인 전극 반응

식은 다음과 같다.

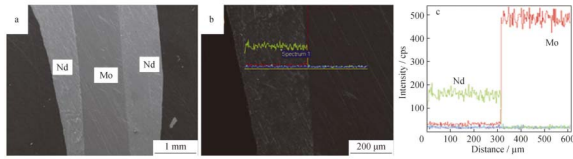


전해 제련법을 이용하여 네오디뮴을 제련할 경우, 고순도의 모함금을 얻을 수 있고, 전해조 바닥에 침전물이 적어 장시간 연속적인 전해가 가능하다. 또한, 금속의 석출량에 대응하여 불화 네오디뮴을 투입함으로써 전해를 연속적으로 할 수 있다. 하지만, 배기 되는 불소가스를 무공해 처리하기 위한 설비에 비용이 많이 소요된다는 단점이 있다.

친환경 용융염 전해 제련의 경우, 전극의 구성은 전해 제련법을 이용한 네오디뮴 제련 공정과 동일하게 양극은 흑연을 사용하고 음극은 용융염에 안정하고 회수된 네오디뮴과 반응성이 없는 몰리브덴, 텅스텐 소재를 사용한다. 기존의 전해 제련과 다른 점은 전해질의 조성이 다르다. 기존 전해 제련 공정에서는 LiF-NdF<sub>3</sub>의 전해질을 사용하여 전기 분해시 전해질 내의 NdF<sub>3</sub>를 분해하여 음극에서 금속 네오디뮴을 회수하는 방법이다. 하지만 이 공정은 양극에서 발생하는 불소가스의 무공해 처리를 위한 설비에 큰 비용이 소모된다는 단점이 있었다. 본 공정에서는 기존의 LiF-NdF<sub>3</sub>에 2wt% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하여 전해질로 사용하였다. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 이론 분해 전위는 2.4~2.6V로 NdF<sub>3</sub>의 분해 전위 4.6~5.6V 보다 낮기 때문에 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분해 전위 영역의 전류를 인가하게 되면 전해질 내 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 선택적 제련이 가능하다.<sup>18)</sup> 이를 통해 음극에서는 금속 네오디뮴을 회수할 수 있으며 양극에서는 분해된 산소가 흑연 전극과 반응하여 CO<sub>2</sub>가 생성되며 기본 전극 반응은 다음과 같다.



Fig. 9는 용융염 전해 제련을 통해 음극에서 회수된 네오디뮴의 단면을 SEM과 EDS 분석 결과이다. 분석 결과 몰리브덴 음극에 조밀한 네오디뮴 전착물이 회수된 것을 확인할 수 있었다. Table 4는 용융염 전해 제련을 통해 회수된 네오디뮴의 불순물 분석 결과이다. 분석 결과, 공정과 관계없는 불순물인 마그네슘과 실리콘의 함량이 높는데 이는 실험에 사용된 LiF 내 존재하던 불순물에 의



**Fig. 9.** 네오디뮴이 전착된 몰리브덴 음극의 단면: a)SEM image, b,c)EDS 분석 결과.

**Table 4.** 네오디뮴 전착물의 주요 불순물 분석 결과(ppm)

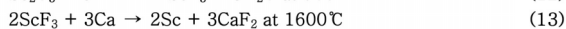
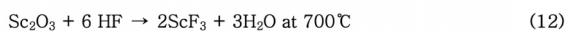
Mg	Fe	Si	Mo	B	Ni	Li	Al	Pr	Total	Purity (Nd)
794.92	754.42	374.68	301.26	ND	ND	ND	ND	ND	2225.28	99.78%

한 영향이며, 몰리브덴은 음극에 사용된 재료로서 회수된 네오디뮴의 회수 과정에서 혼입된 것으로 판단된다. 철의 경우, 회수된 전착물의 화학적 처리 공정에서 유입된 것으로 판단되며 전체 네오디뮴의 순도는 99.78%로 회수된 것을 확인할 수 있다.

### 3.3. 스칸듐

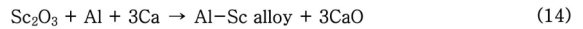
19세기 말 스칸듐 금속의 발견 이후 1970년대부터 실용적인 용도로 쓰이기 시작했다. 알루미늄에 미량의 스칸듐을 첨가하게 되면 강도 및 피로파괴의 증가와 초소성에 의한 성형성이 향상된다.<sup>19)</sup> Al-Sc 합금은 가볍고 강도가 뛰어나 다양한 용도로 사용되는데 그 중 항공우주산업에 가장 많이 사용되고, 최근 기존의 고강도, 고인성 강의 대체소재로 사용하기 위해 꾸준한 연구가 진행되고 있다.

스칸듐은 제련 방법은 주로 금속 열 환원법이 사용되고 있다. 금속 열 환원법에 의해 제련되는 다른 금속(Nd, Dy, Tb, Gd 등)과 동일하게 고순도의 스칸듐을 회수하기 위해서는 불화공정을 통해 불화 스칸듐( $ScF_3$ )을 생성하는 공정이 필요하다. 불화 공정을 통해 제조된 불화 스칸듐은 금속 칼슘을 환원제로 하는 금속 열 환원법을 통해 금속 스칸듐으로 제조가 가능하며 각 공정의 반응식은 다음과 같다.



하지만 실질적으로 스칸듐과 같은 고용점 금속(Sc 융점:  $1,541^\circ C$ )은 금속 열 환원법을 이용하여 금속을 용체로 분리하기 어렵다. 이를 극복하기 위해 금속 알루미늄을 첨가하여 금속 열 환원을 하면 저 융점의 Al-Sc 합금을

얻을 수 있고 이를 용체로 분리할 수 있다. 이렇게 얻어진 Al-Sc 합금을 진공 증류법으로 처리하면 Sc 스펙터를 얻을 수 있으나, Al-Sc 합금의 경우, 그 수요처가 다양하기 때문에 스칸듐 금속보다는 Al-Sc 합금 상태로 산업에 이용된다.



금속 열 환원 합금법은 공정 가격이 비싸고, 고온에서의 반응으로 인해 도가니로부터 오염을 방지할 수 없다.<sup>20)</sup> 하지만, 용융염 전해 제련 공정을 이용하여 산화 스칸듐에서 Al-Sc 합금을 제조하는 방법은 금속 열 환원 합금법에 비해 낮은 온도에서 공정이 가능하여 고온의 공정온도로 인한 오염을 방지할 수 있다.

스칸듐의 용융염 전해 제련 공정은 액상 알루미늄을 전해조 바닥에 깔아 음극으로 사용하며, 양극은 흑연 전극을 사용한다. 전해질의 구성은  $CaCl_2$ 에  $Sc_2O_3$ 를 첨가하여 사용하며 공정이 진행 시 회수된 스칸듐의 양에 따라  $Sc_2O_3$ 를 첨가하여 연속적인 공정이 가능하다.<sup>21)</sup> 스칸듐 용융염 전해 제련 시 전극에서의 기본 반응식은 다음과 같다.

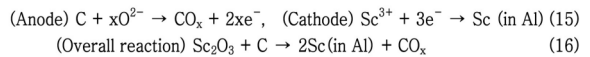
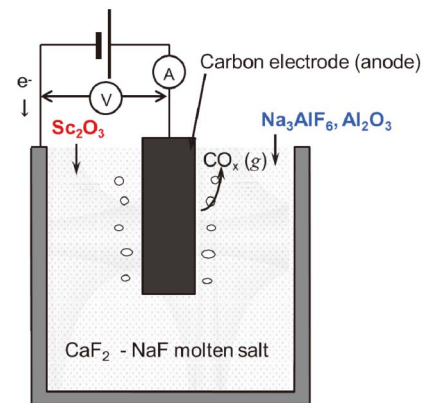


Fig. 10은 용융염 전해 제련 공정을 이용하여 알루미늄, 스칸듐 동시 환원을 통해 Al-Sc 합금을 제조하기 위한 공정 모식도이다. 일반적으로 용융염 전해 공정을 통



**Fig. 10.** 알루미늄, 스칸듐 동시 환원을 통해 Al-Sc 합금 제조를 위한 공정 모식도



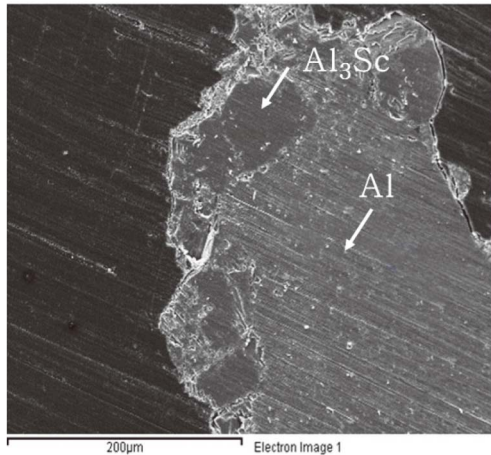


Fig. 11. 알루미늄 스칸듐 동시 환원을 통해 회수한 금속 단면 분석 결과.

해 Al-Sc 합금 제조 시 금속 알루미늄을 사용하지만, 본 연구에서는 스칸듐과 알루미늄의 동시 환원을 통해 Al-Sc 합금을 제조하고자 하였다. 전극의 구성은 기존 공정과 동일하며, 전해질은 CaF<sub>2</sub>-NaF 용융염에 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 알루미늄 제련을 위한 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였다. 전해 제련 공정에서 전극의 기본적인 반응은 다음과 같다.

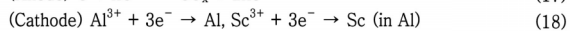


Fig. 11은 용융염 전해 제련 공정을 이용해 알루미늄, 스칸듐 동시 환원을 통해 회수된 Al-Sc 합금의 단면을 분석한 결과이다. 단면 분석 결과 환원된 알루미늄 내부에 스칸듐이 Al<sub>3</sub>Sc 합금 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 회수된 전체 금속에서 스칸듐 함유량 확인을 위해 ICP 분석 결과 0.16wt%의 스칸듐이 함량 되어 있는 것을 확인하였다.

## 4. 결론

희소금속은 세계적으로 자원의 보유량이 적거나 광물로부터 경제성 있게 추출이 어려운 금속으로 정의된다. 그러나 희소금속은 독특한 물성으로 다양한 기능을 창출하는 원천성을 가지고 있어 구조소재나 기능소재로서의 산업적 수요가 높은 필수소재이다. 세계 경제가 성장하

고 산업기술이 발전함에 따라서 사회는 희소금속 다소비 사회로 전환하게 된다. 결론적으로, 공급의 제한성에도 수요가 지속적으로 상승하는 역설적인 상황이 심화되고 있고, 특히, 우리나라와 같이 자원이 부족한 국가이면서 첨단산업의 국가 경제 및 산업 비중이 높아 희소금속의 수요가 높은 국가에서는 희소금속의 원활한 공급이 지속적인 경제성장의 필수조건이라 할 수 있다. 따라서 희소금속 광석의 확보는 물론, 이로부터 가능한 각종 희소금속의 생산, 소재화, 부품가공에 이르는 일관된 기술개발과 생산체계의 구축이 요구된다. 또한, 희소금속 보유국의 공급 불안정에 대처하기 위해서는 국내 희소금속자원의 확보가 중요하고, 폐기물 발생을 최소화하는 친환경 희소금속 스크랩의 재활용 공정 기술 개발이 필요하다.

현재 우리나라는 희소금속 제련, 재활용 기술과 기반 시설이 부족한 상황이다. 하지만 산업의 발달에 의해 희소금속의 소비가 증가하고 이에 따른 희소금속 스크랩의 양도 증가할 것이므로, 앞서 기술한 용융염 전해 공정을 이용한 희소금속 제련 및 재활용 기술은 기존의 희소금속 제련 기술이 가지고 있는 문제점을 충분히 극복할 수 있는 친환경 공정으로 정부와 산업체의 지속적인 투자와 관심을 통해 충분한 기술력을 확보한다면 기존 기술에 비해 큰 경쟁력을 지닐 것으로 기대된다.

## 참고문헌

1. T. S. Kim, M. H. Lee, B. S. Kim, H. S. Choi, Y. H. Kim, and H. S. Lee, "Industrial Feature of Rare Metals in Electronic Components (in Korean)," *J. Microelectron. Packag. Soc.*, **18** [2] 1-9 (2011).
2. K. A. Lee, J. S. Oh, J. Y. Kim, B. S. Kim, and T. S. Kim, "Patent Analysis for the Preparation of Rare Metals (in Korean)," *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, **21** [2] 147-54 (2014).
3. T. S. Kim, B. S. Kim, M. H. Lee, and K. T. Park, "Supply and Demand Strategy of Rare Metal in Korea (in Korean)," *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, **21** [4] 313-17 (2014).
4. H. S. Choi, Y. H. Kim, and Y. G. Ji, "Overview on Rare Metal Industries and Their Recycling (in Korean)," *KIC News*, **13** [1] 20-9 (2010).
5. H. S. Shin, J. M. Hur, S. M. Jeong, and K. Y. Jung, "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Diox-



ide in Molten Lithium Chloride,” *J. Industrial Eng. Chem.*, **18** [1] 438-42 (2012).

6. S. M. Jeong, J. Y. Jung, C. S. Seo, and S. W. Park, “Characteristics of an Electrochemical Reduction of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for the Preparation of Metallic Tantalum in a LiCl-Li<sub>2</sub>O Molten Salt,” *J. Alloys Compd.*, **400** [1-2] 210-15 (2007).
7. S. M. Jeong, H. Y. Yoo, J. M. Hur and C. S. Seo, “Preparation of Metallic Niobium from Niobium Pentoxide by Indirect Electrochemical Reduction in a LiCl-Li<sub>2</sub>O Molten Salt,” *J. Alloys Compd.*, **452** [1] 27-31 (2008).
8. A. Kononov, S. Kuznetsov, E. Polyakov, “Electrorefining in Molten Salts-an Effective Method of High Purity Tantalum, Hafnium and Scandium Metal Production,” *J. Alloys Compd.*, **218** [2] 173-76 (1995).
9. S. M. Jeong, H. S. Shin, S. S. Hong, J. M. Hur, J. B. Do, and H. S. Lee, “Electrochemical Reduction Behavior of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Powder in a LiCl Molten Salt,” *Electrochim. Acta*, **55** [5]1749-55 (2010).
10. Korea Institute for Rare Metals: Homepage, www.kiram.re.kr.
11. L. Xu, Y. Xia, A. van Sandwijk, Q. Xu, and Y. Yang, “Production of Nuclear Grade Zirconium: A review,” *J. Nucl. Mater.*, **466** 21-8 (2015).
12. H. Li, H. H. Nersisyan, K. T. Park, S. B. Park, J. G. Kim, J. M. Lee, and J. H. Lee, “Nuclear-grade Zirconium Prepared by Combining Combustion Synthesis with Molten-salt Electrorefining Technique,” *J. Nucl. Mater.*, **413** [2] 107-13 (2011).
13. K. T. Park, T. H. Lee, N. C. Jo, H. H. Nersisyan, B.S. Chun, H. H. Lee, and J. H. Lee, “Purification of Nuclear Grade Zr Scrap as the High Purity Dense Zr Deposits from Zirlo Scrap by Electrorefining in LiF-KF-ZrF<sub>4</sub> Molten Fluorides,” *J. Nucl. Mater.*, **436** [1-3] 130-38 (2013).
14. A. E. Bohe, J. J. Andrade Gamboa, E. M. Lopasso, and D. M. Pasquevich, “Zirconium Recovery from Zircaloy Shavings,” *J. Mater. Sci.*, **31** 3469-74 (1996).
15. ASTM B349, *Standard Specification for Zirconium Sponge and Other Forms of Virgin Metal for Nuclear Application*, pp. 1-3, ASTM International, West Conshohocken, 2003.
16. H. K. Park, J. Y. Lee, S. W. Cho, and J. S. Kim, “Overview on the Technologies for Extraction of Rare Earth Metals (in Korean),” *J. Korean Inst. Of Resources Recycling*, **21** [2], 74-83 (2012).
17. M. Iddhiki, “Purification of Rare Earth Metals,” *Vacuum*, **47** [6-8] 885-7 (1996).
18. E. Stefanidaki, C. Hasiotos, and C. Kontoyannis, “Electrodeposition of Neodymium from LiF-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Melts,” *Electrochim. Acta*, **46** [17], 2665-70 (2001).
19. S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu, K. Neishi, M. Furukawa, Z. Horita, and T.G. Langdon, “Influence of Scandium and Zirconium on Grain Stability and Superplastic Ductilities in Ultrafine-grained Al-Mg alloys,” *Acta Materialia*, **50** [3] 553-64 (2002).
20. K. M. Axier and G. I. DePoorter, “Solubility Studies of the Ca-CaO-CaCl<sub>2</sub> System,” *Mater. Sci. Forum*, **73** 12-9 (1991).
21. M. Harata, K. Yasuda, H. Yakushiji, and T. H. Okabe, “Electrochemical Production of Al-Sc Alloy in CaCl<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Molten Salt,” *J. Alloys Compd.*, **474** [1-2] 124-30 (2009).

## 이태혁



- 2010년 충남대학교 나노소재공학과 학사
- 2012년 충남대학교 신소재공학과 석사
- 2012-현재 충남대학교 신소재공학과 박사과정

## 이종현



- 1999년 충남대학교 금속공학과 박사
- 2003-2009년 한국원자력연구원 선임연구원
- 2009-현재 충남대학교 신소재공학과 교수