4차 산업혁명 시대의 핵심 소재, 희토류! 어떻게 생산되나?

DOI: 10.3938/PhiT.28.034

Rare Earths, Key Materials in the Era of the 4th Industrial Revolution! How Are They Produced?

Jin-Young LEE

This paper introduces how rare earths, which are key materials in the era of the Fourth Industrial Revolution, are processed from rare-earth minerals for the manufacture of high-tech materials. From various rare-earth minerals, mixed rare-earth solutions are produced by using decomposition and leaching processes, and highly purified rare-earth solutions are obtained through the solvent extraction process. High-purity rare-earth solutions are prepared in the form of compounds and used as raw materials for the production of various high-tech materials.

2010년 센카쿠 섬(중국이름 댜오위다오) 부근에서 중국 어선이 일본 해경 순시선을 고의로 충돌하여 중국 선장이 구속되는 사건이 있었다. 중국과 일본의 영유권 분쟁이 심화되는 과정에서 발생한 사건으로, 일본 당국이 중국 선장을 구속하자 중국 정부에서 희토류 대일본 수출 금지를 선언하였고 바로 다음날 중국 선장이 석방되었다.

우리나라와는 아무 관련이 없어 보이는 이 사건을 통해 일반 시민들도 희토류라는 물질이 매우 중요하고 일본도 중국에서 희토류를 공급 받지 않으면 일본의 첨단 소재산업에 큰 타격을 입게 되어 있다는 사실을 알게 되었다.

저자약력

이진영 박사는 광운대학교 화학공학과에서 1999년 박사학위를 받은 후, 한국지질자원연구원 책임연구원으로 근무하고 있으며, 한국지질자원연구원 제련연구실장을 역임하였고 현재 DMR융합연구단 희토류활용기술연구팀장으로 재직 중이다. 주요 연구분야는 희토류를 포함한 희유금속 고순도화 연구를 수행하여 왔으며, 최근에는 각종 스크랩 및 폐촉매 등 2차 자원으로부터 희유금속을 회수하는 연구를 수행하고 있다.(jinlee@kigam.re.kr)

이진영

Fig. 1. Relative abundance of the chemical elements in Earth's upper continental crust.^[1]

희토류(稀土類)는 원자번호 57에서 71까지 15개 원소에 스칸듐과 이트륨을 더한 17개의 원소를 통틀어 이르는 말로, 문자적인 의미로는 드물다는 의미의 '희(稀)'가 들어있어서 지구 상에 매우 적은 것으로 생각될 것이다. 그러나 그림 1^[1]에서 보는 바와 같이, 생각보다 적지 않은 양이 지각에 존재하고 있으며, 그 부존량이 은이나 몰리브데넘보다 많고, 니켈이나 아연, 코발트 등과 비슷한 수준의 부존량을 갖고 있다.

그런데 중국이 희토류 자원을 무기삼아 일본을 굴복시킬 수 있었을까? 그 이유는 희토류 자원이 특정 지역에 편중되어 있고, 환경적 부하가 큰 복잡한 공정을 거쳐야 생산이 가능하여 특정국가에서 집중적으로 생산되고 있기 때문이다. 2010년 그 무렵에는 중국이 전 세계 희토류의 97%를 생산하고 있었으며, 대부분의 나라에서 중국으로부터 희토류 원료를 공급받고 있었다. 이 사건으로 희토류를 사용하는 국가(대부분 첨단산업이 발전한 선진국)에서는 희토류 자원 확보를 위한 각별한 노력을 기울여 오고 있다.

REFERENCES

- [1] USGS, USA (2002), (<https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>).

희토류 부존 및 생산 현황

희토류 자원 부존 및 생산 현황을 살펴보면 중국이 전 세계 부존량의 35%를 차지하여 세계 1위이나, 부존량에 비해 상대적으로 많은 양을 생산하여 전 세계 희토류 생산량의 84%를 생산하고 있다. 생산된 희토류는 촉매, 자성체, 연마제, 합금 등의 순으로 사용되며 특히 최근 전기차 및 풍력발전 등에 사용되는 자성체의 생산 비중이 빠른 속도로 높아지고 있다.^[2]

희토류 관련 제품을 가장 많이 생산하는 국가는 중국인 것은 확실한데, 그렇다면 현재 희토류를 가장 많이 수입하는 나라는 어느 나라일까? 중국이다!

전 세계에서 희토류를 가장 많이 수출하고 가장 많이 수입하는 국가는 중국(2018년 기준 수출 5만3천 톤, 수입 9만8천 톤)이다.^[3] 희토류 최대 생산국에서 수입을 한다는 것이 잘 이해가 안 갈지도 모르지만 수입되는 희토류 내용을 살펴보면 이해가 될 것이다. 중국이 수입하는 희토류는 다른 국가에서 생산된 희토류 정광이나 단순한 침출과정을 통해 생산된 혼합 탄산희토류가 약 60%를 차지한다. 이 통계자료를 잘 분석해보면, 중국이 과거와 달리, 희토류 자원을 낮은 수준의 제품(정광, 혼합 희토류 화합물 등)으로 수출하는 것이 아니라, 첨단산업용 소재(고순도 화합물, 형광체, 자성체 등)와 부품(희토류 자석으로 만든 모터, 형광체가 포함된 모니터, 특수 합금 또는 합금을 이용한 부품 등)의 형태의 고부가 제품으로 수출하는 것을 알 수 있다. 즉, 이러한 희토류 소재 산업이 발달함에 따라, 희토류 자원 최대 생산국인 자국의 자원만으로는 부족하여 다른 국가에서 생산하는 희토류 정광 등의 희토류 원료를 블랙홀처럼 수입하고 있는 것으로 판단된다. 그리고 희토류 생산량 대비 수출량이 5만3천 톤에 불과한 이유는 앞서 언급한 바와 같이, 희토류 자원을 고성능 모터 또는 디스플레이 제품과 같이 고부가가치 제품으로 수출하는 경우, 희토류 제품으로 분류되지 않고 수출되기 때문에 희토류 수출량이 생산량에 비해 낮은 수치로 통계에 잡히는 것을 알 수 있다.

희토류 광물에서 첨단소재로의 변신

지구상에 존재하는 희토류 광물은 매우 다양하며, 이 중에 희토류 함량이 희토류 산화물(Rare Earth Oxide, REO) 기준으로 10% 이상인 광물만도 70여 종이 넘는다.^[4] 이 가운데 상업적으로 개발 가능한 광물은 바스트나사이트, 이온흡착형 점토(ion-absorbed clay), 모나자이트, 제노타임 정도이다. 바스트나사이트와 모나자이트는 경희토류(원자번호가 적은 희토류로 La, Ce, Pr, Nd를 지칭)가 농집된 광물이며, 제노타임은 중

Fig. 2. The distribution of global rare earth resources by principle deposit type and country.^[2]

Fig. 3. The distribution of global rare earth production and consumption in 2016.^[2]

희토류와 이트륨이 주요성분을 이루나 매우 드문 광물이다. 이 혼합형 점토는 중국 남부지방에서만 산출되는 광물로, 최근 경제적 가치가 높은 중희토류(경희토류를 제외한 무거운 희토

REFERENCES

- [2] B. Zhou, Z. Li and C. Chen, Minerals 7, 203 (2017).
- [3] KOSTEC, Issue Report, 5 (2019).
- [4] KOMIS, <https://www.kores.net/komis/info/mineralinfo/mineralreport/selectMineralInfoList.do>.

Fig. 4. Value chain of rare earth from ore to industrial material preparation.

류로 고성능 자석의 원료인 Dy, Tb 등이 함유)가 상대적으로 많이 함유되어 있는 광물이다.

이러한 희토류 광물로부터 첨단산업용 소재부품을 제조하는 과정을 간략하게 표시하면 그림 4와 같다.

희토류 원광은 자연에서 채광하면 희토류 품위가 수%(REO 기준) 이하로, 바로 제련공정에 투입하면 경제성이 떨어지므로, 희토류 광물이 높은 비중과 비자성체인 특성을 이용하여 비중 선별, 자력선별, 부유선별과 같은 물리적 선광공정을 거쳐 수십%(REO 기준) 수준의 정광을 제조하게 된다.

희토류 함량이 40~60% 수준으로 농축된 정광은 침출 및 희토류 원소별 분리공정을 통해 고순도 희토류 소재의 원료를 제조하게 된다.

침출은 광물에 따라 적용되는 공정이 다소 차이가 있으며, 침출 후, 희토류 이외의 불순물을 제거하고 혼합 희토류 용액을 제조하여 희토류 원소별 분리공정에 원료로 투입하게 된다. 인산염 광물인 모나자이트와 제노타임의 침출공정은 황산분해법이나 알칼리분해법으로 인산성분과 희토류 성분으로 분해한 후, 물 또는 약산에 의해 침출하는 공정으로 대별된다. 각각의 분해공정의 장단점이 있으나 현재 상용공정에서는 우수한 내식성 재질을 사용한 침출장비 개발 및 우수한 분해특성으로 인해 황산분해법이 주로 적용되고 있다. 불탄산염 광물인 바스트나사이트는 불산 성분을 제거하기 위한 소성공정과 황산분해공정을 거쳐 황산화물로 변환된 희토류 성분을 물로 침출한 후, 복염 침전법 또는 옥살산 침전법에 의해 희토류 성분만을 회수하여 희토류 원소별 분리공정의 원료로 사용한다.

희토류 원소별 분리공정은 1900년대 초반에는 희토류 복염 화합물들이 물 또는 특정 용매 속에서 용해될 때의 용해도 차를 이용하여 분리하는 분별결정법이나 분별침전법을 사용하였으나, 고순도 제품을 얻기 위해서는 분별결정 또는 침전과정을 수십~수백 회 반복해야 하는 등 매우 효율이 낮은 공정으로 상업적 생산에 활용이 어려웠다. 1960년대 이후, 우라늄 등의 분리 농축 공정으로 개발된 이온교환법과 용매추출법(Solvent extraction)을 희토류 분리에 사용하면서부터 상업적인 수준의 원소별 희토류 분리가 가능하게 되었으며 이를 통해 새로운 희토류 응용분야 개발이 촉진되었다. 용매추출법은 이온교환법에 비해 고농도 용액을 대상으로 대량 처리가 가능하여 생산성이 높기 때문에 1970년대 이후에는 대부분의 고순도 희토류 화합물은 용매추출을 통해 생산하였으며, 1980년대 이후에는 중국을 중심으로 생산기술이 급격히 발전하기 시작하였다.

용매추출법은 추출제(extractant)가 포함된 유기상(organic phase)과 희토류 원소가 포함된 수상(aqueous phase)을 물리적으로 혼합(mixing)하면 두 상이 넓은 접촉면을 갖게 되고 이 접촉면을 통해 수상 중의 특정 희토류 원소가 유기상의 추출제와 결합하여 유기상으로 이동하게 되며, 물리적 혼합을 멈추면(settling), 유기상과 수상은 비중 차에 의해 분리되며 이 과정에서 특정 희토류 성분이 유기상에 분포하여 분리하는 공정이다(그림 5 참조). 그러나 높은 분리율을 얻기 위해서는 이러한 혼합(mixing)과 정지(settling) 과정을 여러 차례 반복해야 하며 이를 효율적으로 수행하기 위해서 고안된 혼합-침강형 추

Fig. 5. Basic principle of solvent extraction process.

Fig. 6. Mixer-settler mass flow diagram.

Fig. 7. Flow-chart of mixed rare earth separation by solvent extraction.

출기(Mixer-settler)가 상업적 희토류 생산에 사용되는 대표적인 희토류 원소별 분리 설비이다.

그림 6은 연속 용매추출설비인 혼합침강형 추출기의 물질 흐름도를 나타낸 것으로 원료에 여러 희토류 원소가 포함되어 있을지라도 1개 추출기 라인을 통해서는 2개 그룹으로 분리한다. 즉, 산업적으로 필요한 희토류 성분을 분리하기 위해서는 다수의 혼합침강형 추출공정을 조합하여 희토류 원소별 분리를 진행하여야 한다.

그림 7은 한국지질자원연구원에서 국내외 희토류광을 대상으로 개발한 원소별 분리 과정을 나타낸 것으로, 예를 들어 최

근 전기차 등의 수요 급증에 의해 수요가 증가하고 있는 네오디뮴(neodymium)을 고순도 용액으로 회수하기 위해서는 1차 군분리(Group separation) 용매추출을 통해 La~Nd(경희토류 그룹)/Sm~Y(중희토류 그룹)으로 분리한 후 경희토류 그룹을 대상으로 다시 용매추출 공정을 적용하여 Pr/Nd를 분리하게 되면 고순도 네오디뮴 용액을 제조하게 된다.

용매추출 공정을 통해 제조된 희토류 원소별 고순도 용액은 필요에 따라, 탄산화물, 산화물, 염화물 등의 희토류 화합물로 제조하여 소재화 공정의 원료로 공급되게 되며, 이때 용도에 따라 희토류 화합물의 순도는 99%~99.99% 수준으로 제조된다. 일반적으로 제품의 보관 및 이동이 용이하고 소재화 공정에 적합한 화합물은 탄산화물로 공급되는 경우가 많다.

희토류 제련 국내 연구동향

국내 희토류 제련 연구는 한국지질자원연구원에서 1980년대부터 연구를 시작하였으며, 최근에는 한국지질자원연구원과 다른 정부출연기관 및 대학과의 협력연구도 진행되고 있다. 특히 2015년부터는 한국지질자원연구원 DMR(한반도광물자원개발) 융합연구단이 발족하며, 한반도에 부존된 희토류 자원을 대상으로 선광-제련-소재화 일관공정을 개발하기 위한 연구를 재료연구소와 공동으로 진행하고 있다. 제련 분야에서는 희토류 분리공정인 용매추출공정의 조업안정성을 확보하기 위한

on-line 모니터링 시스템을 개발하여 다단 추출공정 내부의 물질 흐름 및 조업 조건들을 실시간으로 확인할 수 있는 수준으로 발전하였으며, 이 모니터링 기술은 세계 최대 희토류 생산국인 중국의 연구기관에서도 많은 관심을 보이고 있다. 또한, 모니터링 시스템을 통해 확보된 운전 데이터를 인공지능을 통해 해석하여 분리공정 조건을 선제적으로 제어할 수 있는 모델을 국내 대학 연구진과 협업하여 개발 중에 있다. 향후 이러한 인공지능형 제어기술까지 확보한다면 수십 년간의 노하우로 확보한 중국의 생산기술 수준을 단시간에 확보할 것으로 기대하고 있다.