

# 사염화탄소에 의한 복합광(Pyrochlore)의 염화반응 연구

남철우, 최영윤, 김병수  
한국지질자원연구원

## Study on the Chlorination reaction of Pyrochlore with Carbon Tetrachloride gas

Chul-Woo Nam, Young-Yoon Choi, Byung-Su Kim  
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

### 요약

본 연구는 Ta, Nb, Zr, 및 희토류 등을 복합적으로 함유한 복합광을 대상으로 사염화탄소에 의한 염화반응을 알아보기 위한 기초연구로서 각 산화물의 염화반응 특성을 알아보고 이를 토대로 복합광의 염화반응을 비교하여 보았다. 실험결과 산화물 상태의 Nb, Ta 및 Zr은 비교적 낮은 온도에서 염화반응이 일어나고 염화물이 휘발됨을 알 수 있었다.

복합광을 반응 온도 400°C, CCl<sub>4</sub> 분압 0.28 일때 반응시간이 10분에서 60분으로 변함에 따라 니오븀 및 탄탈륨은 91%~99% 의 높은 회수율을 나타내었으나 지르코늄은 각각 16.5%에서 27.5%로 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 희토류의 경우 세륨은 반응율이 71.7에서 73% 정도였고 란타넘은 51%에서 54% 정도의 반응율을 나타내었다.

주요어 : Carbon Tetrachloride, Chlorination, Pyrochlore,

### 1. 서론

염화법은 염소 가스나 염화물 등 유독 가스를 사용하기 때문에 안전상 많은 어려움이 있는 반면 습식처리 공정보다 일반적으로 반응 속도가 빨라 난용성 금속처리에 유리하며, 폐기물의 발생량이 적고 폐회로로 운전되기 때문에 환경오염이 적다.<sup>1)</sup>

염소가스에 의한 염화반응은 염소 가스의 높은 활성을 이용한 난용성 화합물의 분해가 가능한 반면 강한 부식성으로 인해 내식성 반응기를 사용하여야 하고 비교적 높은 온도에서 이루어진다 또한 인체에 치명적인 유독성 때문에 반응이 폐회로에서 이루어져야 하는 점 등이 고려사항이다. 그러나 사염화탄소에 의한 염화 반응이 낮은 온도 및 낮은 염소 분압 하에서도 열역학적 또 동역학적으로 가능하다는 것이 발견되었다<sup>2)3)4)</sup>

본 연구에서는 Nb, Ta, Zr 및 희토류등 유가 금속을 복합적으로 함유한 광석을 대상으로 최소한의 공정으로 각 금속을 분해, 분리가 가능한지를 알아보기 위해 각 원소의 산화물과 복합광에 대한 사염화탄소의 염화반응을 통하여 유가금속의 분리 회수 가능성을 검토해 보았다

### 2. 시료 및 실험 방법

시료로 사용한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>는 Aldrich 사의 시약으로 함량이 99.99%이었다

복합광은 주요 구성 유가금속으로는 니오븀이 27.82, 티타늄 7.76, 지르코늄 6.55, 기타 희토류가 약 9.42% 정도 함유되어 있고 우라늄과 토륨도 소량 함유되어 있다. 이외의 구성 물질로는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.8%, SiO<sub>2</sub> 15.1%, CaO 5.64%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.5% 등이 함유되어 있었다.

실험은 복합광에 함유된 성분들을 대상으로 한 염화반응 기구를 확립하기 위한 실험과 복합광으로부터 유가금속을 분리 회수하기 위한 분해실험 두 가지로 나누어 수행하였다. 먼저 함유 원소들에 대한 반응기구 확립을 위한 실험을 위해 분위기 조절이 용이 하고 특정 조건하에서 안정된

결과를 얻기 위해 관상로를 이용한 실험장치를 제작하였다. 그림과 같이 관상로에 알루미나 튜브를 설치하고 시료는 알루미나 보우트를 사용하여 튜브 내에 장입하였다. 실험은 시료를 장입 후 일정온도로 유지한 후 일정량의  $CCl_4$ 를 주입하여 염화 반응을 시켰다. 반응 가스의 전체 유량은  $CCl_4 + N_2$  가스를 표준상태 기체로 환산하여 1ℓ/min.로 일정하게 하였고 반응 전후 무게를 chemical balance를 이용하여 1mg까지 측정하였다.

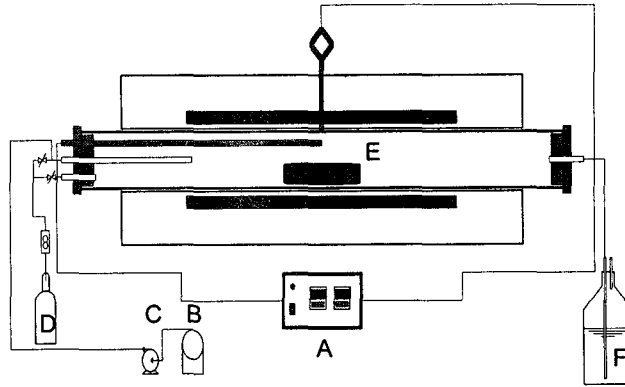


그림 1 염화반응장치 개략도

A: Thermo-Controller B:  $CCl_4$  C: Penumetic Pump D:  $N_2$  Gas E: Sample Boat F: NaOH

### 3. 결과 및 고찰

복합광에 함유된 희유금속들에 대한 염화반응 기구를 알아보기 위해 관상로를 이용하여 Nb, Ta, Ti, Zr 등의 산화물에 대한 염화반응 시험을 수행하였다

#### 1) $Nb_2O_5$ 의 염화반응

##### 가) $CCl_4$ 분압의 영향

복합광에 다량 함유된 니오븀에 대한 염화반응을 알아보기 위해 니오븀 산화물인  $Nb_2O_5$  분말을 이용하여 염화 반응을 수행하였다. 먼저 염화반응은 관상로를 일정온도로 가열 한 다음 알루미나 도가니에 0.5g의 시료를 넣어 노 중앙부에 장입하고  $CCl_4$ 를  $N_2$  가스와 함께 주입하면서 반응시켰다

$CCl_4$ 는 휘발점이  $74^\circ C$  부근이므로 로내에서 휘발하여 염화반응이 이루어지도록 하였고 일정 시간이 경과한 후 보우트를 꺼내어 냉각 후 정량하여 반응율을 구하였다. 그림 2는 반응온도  $600^\circ C$ 에서  $CCl_4$ 의 분압이 0.18~0.15일 경우 각  $CCl_4$  분압하에서 시간에 따라 감소한 원시료의 양을 나타낸 것이다. 반응은 시간에 따라 직선적으로 염화반응이 진행되어 5분이 경과하면 0.5g 중 0.33g 이상이 염화반응 후 휘발 제거되어서 무게가 감량되고 10분 이 경과하면 반응이 끝나버릴 수 있었다. 이것은  $NbCl_3$ 의 B.P가  $247^\circ C$ 로 낮고 다른 원소에 비해 염화 반응이 활발하게 일어나기 때문으로 사료된다

##### 나) 반응시간 및 온도의 영향

그림 3은 시약급  $Nb_2O_5$ 를 반응 온도  $250^\circ C$ 에서  $400^\circ C$  까지 면화 시키면서  $CCl_4$ 를 염화반응제로 사용하여 반응시킨 결과를 나타내었다. 이때  $CCl_4$ 의 분압  $P_{CCl_4}$ 은 0.28 atm 이었다. 염화반응은 일정온도로 유지된 관상로에 알루미나 보트를 이용하여 시료 0.5g을 노 중앙부에 장입하고  $CCl_4$ 를  $N_2$  가스와 함께 주입하면서 반응시켰다

실험결과 Nb의 경우 그림에서와 같이 비교적 낮은 온도에서 염화반응이 진행되는 것으로 확인 되었으며  $260^\circ C$ 의 경우 10분 경과후 0.65g으로 0.15g 정도 무게가 증가하고 이후 서서히 감소하고 있는데 반하여  $400^\circ C$ 에서는 반응 초기부터 급격한 중량감소가 일어나는 것을 알 수 있었다

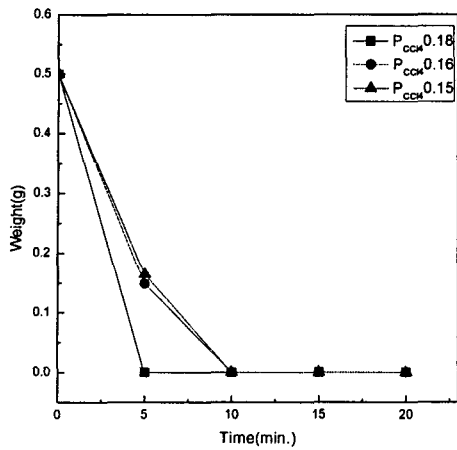


그림 2 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 염화반응의 CCl<sub>4</sub> 분압의 영향

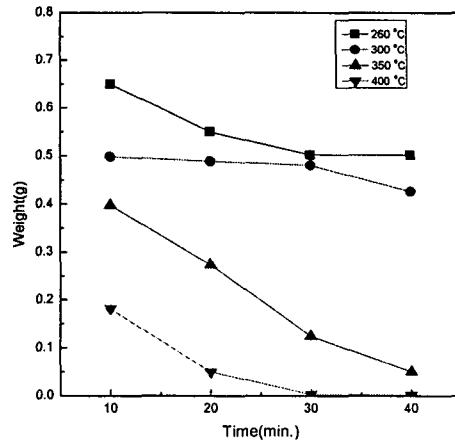


그림 3 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 염화반응의 반응온도 및 시간의 영향 (CCl<sub>4</sub> 분압:0.28)

### 2) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 시간에 따른 CCl<sub>4</sub> 분압의 영향

그림 4는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 염화반응 결과를 나타낸 것으로 반응온도 600°C에서 CCl<sub>4</sub>의 분압이 0.18~0.15일 경우 시간에 따라 직선적으로 염화반응이 진행되어 15분이 경과하면 0.5g 중 0.45g 이상이 염화반응 후 휘발되어 제거됨을 알 수 있었다. 탄탈륨은 염화물인 TaCl<sub>5</sub>의 B.P가 233°C로써 낮아 염화반응에 의해 생성된 염화탄탈이 쉽게 휘발되어 제거됨을 알 수 있었다.

### 3) ZrO<sub>2</sub>의 시간에 따른 CCl<sub>4</sub> 분압의 영향

그림 5에서 ZrO<sub>2</sub>를 반응온도 600°C에서 CCl<sub>4</sub>의량을 일정하게 하고 질소가스 유량을 변화 시킴으로써 CCl<sub>4</sub>의 분압을 달리 했을 경우 염화 반응에 미치는 영향을 조사한 것이다. ZrO<sub>2</sub>의 경우 CCl<sub>4</sub>의 분압이 0.28일 때 반응시간 5분후에는 산화물 시료 0.5g 중 0.35g의 무게 감소가 생겼으며 15분 이후에는 염화 반응이 완료됨을 알 수 있었다. 질소 가스의 유량이 증가하여 CCl<sub>4</sub>의 분압이 감소하는 경우 반응속도는 약간 감소하고 반응시간 20분 후에는 반응이 완료됨을 알 수 있었다. ZrCl<sub>4</sub>의 경우 335°C에서 승화점을 나타내므로 반응온도 600°C에서는 염화반응에 의해 생성된 염화지르콘은 쉽게 승화되어 반응물과 분리되어 반응이 원활하게 진행되는 것으로 사료된다.

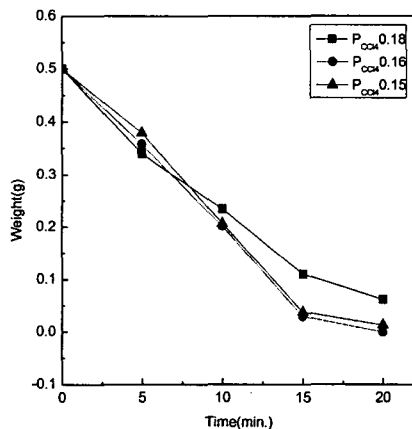


그림 4 CCl<sub>4</sub> 분압에 따른 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 염화반응 (Temperature 600°C)

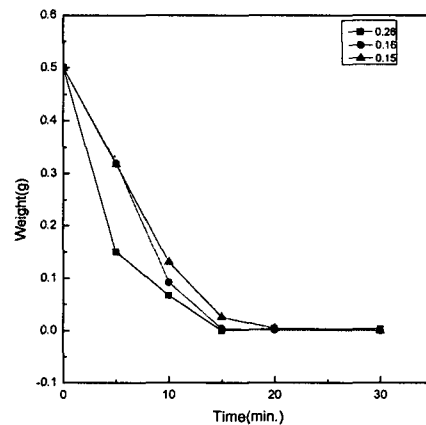


그림 5 CCl<sub>4</sub> 분압에 따른 ZrO<sub>2</sub>의 염화반응 (Temperature 600°C)

### 나. 복합광의 염화반응 실험

복합광에 함유된 희유금속 산화물에 대한 염화반응 자료를 바탕으로 여러 종의 희유금속을 함유하고 있는 복합광에 대한 염화반응 시험을 수행하였다.

반응이 끝난 후 잔사를 염산산성 용액으로 침출하고 잔사 및 침출용액을 ICP를 이용하여 분석하였다

#### 1) 반응온도에 따른 시간의 영향

그림 6은 복합광을  $CCl_4$  를 이용하여 염화반응을 할 때 온도의 영향을 나타낸 것이다. 반응 온도  $300^\circ C$ 에서  $600^\circ C$  까지 변화 시키면서 반응시킨 결과를 나타내었다. 이때  $CCl_4$ 의 분압  $P_{CCl_4}$ 은  $0.28 \text{ atm}$  이었다. 그림에서 반응온도  $600^\circ C$ 에서는 반응시간이 증가함에 따라 시료의 무게가 점차 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 반응 후 잔사를 약 산성 용액으로 침출을 하고 이 침출액에 대한 분석한 결과와도 잘 일치하는 부분이다.  $300^\circ C$ ,  $400^\circ C$ ,  $500^\circ C$ 에서는 반응시간이 10분에서 60분 까지 변함에 따라 시료의 중량 감소가 반복됨을 알 수 있었고 반응시간 20-30분 사이에 잔사 감소율 및 침출액 분석의 회수율이 증가함을 알 수 있었다.

#### 2) 반응시간의 영향

반응 온도  $400^\circ C$ ,  $CCl_4$  분압  $0.28$  일때 반응시간에 따른 각 성분의 회수율을 나타내어 것으로 관상로에서 염화반응 후 반응 잔사중에 포함된 비휘발성 염화물을 제거하기 위하여 물로 침출한 후 잔사를 건조하여 분석한 결과를 계산하여 회수율을 구한 것이다. 그림 7에 나타난 것과 같이  $400^\circ C$ 로 염화반응을 한 경우 니오븀, 탄탈륨 및 이트륨의 경우 반응시간이 10분에서 60분으로 변함에 따라 회수율이  $90\% \sim 99\%$  의 높은 회수율을 나타내었다. 반면에 지르코늄의 경우 반응시간에 따라 다른 원소에 비해 낮은 회수율을 나타내었다.

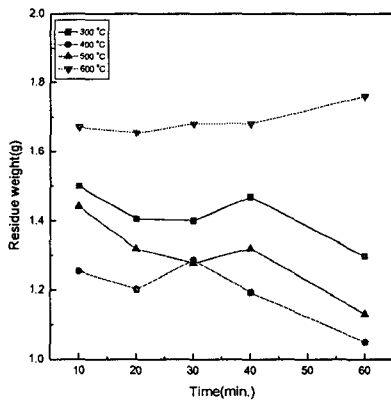


그림 6 복합광 염화반응의 온도의 영향

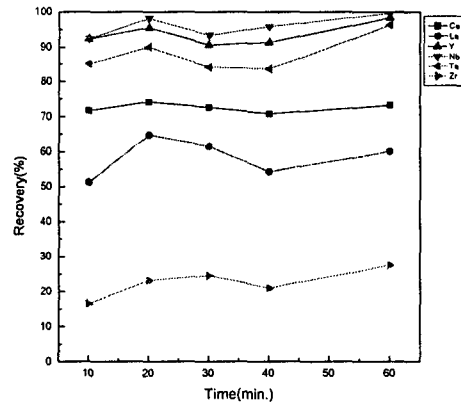


그림 7  $CCl_4$ 에 의한 복합광 염화반응의 시간의 영향(Temperature:  $400^\circ C$ ,  $CCl_4$  분압  $0.28$ )

#### 3) 반응온도의 영향

반응온도  $400^\circ C$ 에서  $CCl_4$  분압  $0.28$  일때 각 반응시간별 반응온도의 영향을 보면 반응온도  $400^\circ C$ 에서 다른 온도에 비해 높은 회수율을 나타냄을 알 수 있었다 반응시간 40분, 반응온도  $400^\circ C$ 에서 Nb, Ta, Zr, Y, Ce, La의 회수율은 각각 95.8, 83.5, 21.0, 91.3, 70.7, 54.2(%) 이었다. 니오븀, 탄탈륨, 이트륨은 염화반응이 비교적 원활이 진행되어 회수율이 높은 반면 지르코늄의 경우 시약급 산화물을 이용한 염화반응에서는 지르코늄의 염화반응이 원활하였으나 복합광의 경우 회수율이 21%로 염화반응이 잘 일어나지 않는 것으로 확인되었다.

## 5. 결론

염화법에 의한 복합광의 제련공정 개발을 위한 염화물 제조 반응기구 규명 및 저비점 화합물과 고비점 화합물의 분리를 위하여 복합광에 주로 함유된 니오븀, 탄탈륨, 지르코늄, 희토류등 원소에 대한 염화 반응실험을 수행하였다. 염화반응제로 사염화탄소를 사용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $Nb_2O_5$ 를 질소분위기의  $CCl_4$ 의 분압 0.28 atm에서 10분간 반응시켰을 때 반응온도 260℃에서는 반응생성물로 잔사 무게가 증가하였고 350℃ 및 400℃에서는 반응생성물의 휘발로 잔사 무게가 감소하였다.

2.  $Ta_2O_5$ 의 경우 반응온도 600℃에서  $CCl_4$ 의 분압이 0.18~0.15일 경우 시간에 따라 직선적으로 염화반응이 진행되어 15분이 경과하면 0.5g 중 0.45g 이상이 염화반응 후 휘발되어 제거되었다

3.  $ZrO_2$ 는 반응온도 600℃에서  $CCl_4$ 의 분압이 0.28일 때 반응시간 5분후에는 산화물 시료 0.5g 중 0.35g의 무게 감소가 생겼으며 15분 이후에는 염화 반응이 완료되었다.

4. 복합광을 반응 온도 400℃,  $CCl_4$  분압 0.28 일때 반응시간이 10분에서 60분으로 변함에 따라 니오븀 반응율이 91%~99% 의 높은 반응율을 나타내었고 지르코늄은 각각 16.5%에서 27.5%로 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 세륨의 경우 회수율이 71.7에서 73% 정도였고 란타넘의 경우 51%에서 54% 정도를 나타내었다

## 참고문헌

- 1) Larry D. Cunningham, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries pp166-167, 2004
- 2) P.K Jena, D.H. Gameiro, and E.A. Brocchi: Trans. Inst. Min. Metall.(Sect. C), 1991, Jan-Apr. pp. 55-67
- 3) P.K Jena, E.A. Brocchi and R.I. GARCIA : Matall. Mater. Trans. B, 1997, Feb. Vol 28b pp. 39-45
- 4) P.K Jena, E.A. Brocchi and M.P.A.C Lima: Matall. Mater. Trans. B, 2001, Oct. Vol 32b pp. 801-810