

## 혼합침강기를 이용한 탄탈륨(Ta), 니오비움(Nb) 용매추출 특성 연구

이용택 · 장희동 · 박균영

한국동력자원연구소 공정개발연구실  
(1991년 7월 16일 접수, 1991년 10월 16일 채택)

## Solvent Extraction of Tantalum and Niobium Using Mixer-Settler

Yongtaek Lee, Hee Dong Jang and Kyun Young Park

Process Development Laboratory, Korea Institute of Energy and Resources, Taejeon 305-343, Korea

(Received 16 July 1991; accepted 16 October 1991)

### 요 약

유기용매로서 TBP(tributyl phosphate)를 사용하여 파이롯트 규모의 혼합침강기(mixer-settler)내에서 불산-황산 수용액으로부터 탄탈륨과 니오비움의 용매추출 실험을 수행하였다. 용매추출에 사용된 수용액의 황산 농도는 탄탈륨과 니오비움의 추출율 뿐만 아니라 불순물의 추출 거동에도 영향을 주고 있음을 알 수 있었으며, 이를 고려하여 탄탈륨과 니오비움의 추출율이 99% 이상되는 실험조건을 확립하였다. 유기용매에 혼입된 불순물을 제거하기 위해 세척(scrubbing) 실험을 수행하였으며, 세척 용액의 황산 농도가 9 N, 유기용매 대 수용액의 혼합침강기 내로 주입 속도비가 5:1일 때 세척이 효과적임을 알 수 있었다. 유기용매로부터 니오비움의 탈거(striping)시 탈거 용액으로서 물보다는 1 N 황산 수용액을 사용하는 것이 상분리 효과면에서 더 우수한 것으로 밝혀졌다. 이와 같은 혼합침강기를 이용한 실험결과 순도 99.9% 이상의 탄탈륨과 니오비움을 얻을 수 있었다.

**Abstract**—Using a pilot scale mixer-settler, a solvent extraction study was carried out on the extraction of tantalum and niobium with TBP(tributyl phosphate) as a solvent from the HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system. The concentration of sulfuric acid in the feed solution was found to affect not only extraction yield of tantalum and niobium but also extracion behavior of the impurities. The experimental conditions were established to achieve a yield higher than 99% for the extraction of tantalum and niobium. To remove the impurities from the organic solution, scrubbing experiments were performed; the scrubbing was found effective under the conditions that the concentration of sulfuric acid is 9 N and the ratio of the volumetric flow rate of the organic feed to that of the aqueous feed into the mixer-settler is 5. In the stripping of niobium from the organic solution, the phase separation was much easier with 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution as a stripping medium than with water. Finally, tantalum and niobium having a purity of 99.9%, respectively, were obtained using the pilot scale mixer-settler.

### 1. 서 론

탄탈륨과 니오비움은 금속, 산화물 또는 탄화물의

형태로서 전자재료, 내열내식재료, 광학유리 첨가제 및 초경합금 등에 사용되고 있다[1]. 탄탈륨, 니오비움 제조 원료로서 사용되는 광석은 탄탈라이트, 주석슬래그 등이

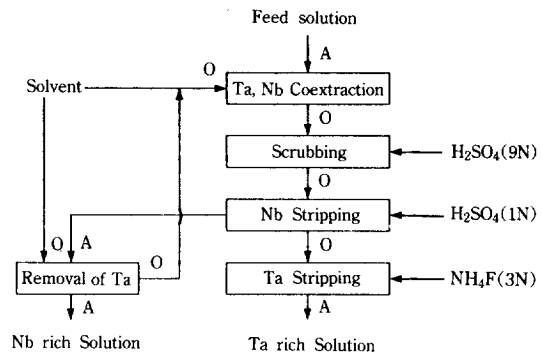
**Table 1. Specification of the mixer-settler**

|          |   |                                    |
|----------|---|------------------------------------|
| Material | Body                                    | Polypropylene                      |
|          | Agitator                                | Stainless steel coated with teflon |
| Capacity | Mixer                                   | 250 ml                             |
|          | Settler                                 | 1500 ml                            |
| Agitator | Type                                    | Modified turbine blade             |
|          | RPM                                     | 500-800                            |
|          | Power                                   | 1/16 hp                            |
| Pump     | Masterflex type connected to Viton tube |                                    |

있으며 외국의 경우 이미 탄탈륨과 니오비움의 제조기술이 상업화되어 가동되고 있으나 문헌상에 제조법이 공개된 경우는 매우 적다. 탄탈륨, 니오비움 제조 방법을 살펴보면 우선 광석을 불산-황산 혼합용액으로 침출(leaching)하여 광석내의 탄탈륨, 니오비움 성분을 수용액 중으로 용해시킨다. 불산-황산 수용액 중에 철, 실리콘, 알루미늄, 칼슘 등의 불순물과 함께 녹아있는 탄탈륨과 니오비움을 선택적으로 분리하기 위해서는 부분결정화법, 분별증류법 혹은 용매추출법 등이 사용된다.

현재 상업적으로 사용되고 있는 방법은 용매추출법이며, 용매로서는 MIBK(methyl isobutyl ketone)가 사용된다. TBP(tributyl phosphate)는 MIBK에 비해 휘발성이 낮고 물에 대한 용해도가 작은 장점을 가지고 있기 때문에[1] MIBK를 대체하기 위한 연구가 수행되어 왔다. TBP에 의한 탄탈륨, 니오비움 추출은 대부분 특허로 되어 있으며 소수의 실험결과들이 공개된 문헌에 보고되어 있다[2-4]. 현재까지 발표된 실험결과는 비이커(beaker) 실험에 의한 것이며 혼합침강기(mixer-settler)를 사용한 연속 공정 조건하에서의 실험결과는 발표된 바가 없다. 또한 용매 추출후 탈거(stripping) 공정에 대한 연구 결과도 발표된 바가 없는 것으로 알고 있다.

본 논문에서는 TBP를 용매로 하여 혼합침강기 내에서 탄탈륨과 니오비움의 추출(extraction) 및 탈거 특성을 보고하고자 한다. 본 연구에 사용된 일종의 파이롯트 규모 실험장치에서는 여러 가지 변수를 변화시키는 일이 쉽지 않기 때문에 타연구자들의 실험결과 또는 필요시 소규모의 예비 실험을 통하여 결정된 실험조건을 사용하였다. 본 연구에서 수행된 실험은 상용화에 근접된 조건하에서 용매 TBP를 이용하여 탄탈륨과 니오비움을 용매추출 및 분리할 수 있는 가능성을 확인하는데 목


**Fig. 1. Flow diagram for extraction and separation of tantalum and niobium(O: organic phase, A: aqueous phase).**

적이 있다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

불산-황산 수용액 내의 탄탈륨, 니오비움 성분을 TBP 쪽으로 이동시키기 위한 탄탈륨과 니오비움의 용매추출, TBP 내의 불순물을 제거하기 위한 유기용매의 세척(scrubbing) 및 탄탈륨, 니오비움의 탈거에 사용된 혼합침강기의 대표적인 장치사양을 Table 1에, 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

용매추출에는 3단, 유기용매 세척에는 4단, TBP 내 탄탈륨과 니오비움의 탈거에는 각각 3단과 4단의 혼합침강기가 사용되었다. 각 단수의 결정은 비이커 실험을 통해 얻어진 평형 데이터로부터 McCabe-Thiele 방법을 사용하여 결정하였다. 혼합침강기의 재질로서 수용액상의 불산과 유기용매인 TBP에 견딜 수 있는 폴리프로필렌(polypropylene) 및 테프론(teflon)을 사용하였다.

Table 2는 본 용매추출 실험에 사용된 수용액 모액(feed solution)의 대표적인 성분 분석치를 보여주고 있다. 용매추출에 사용된 수용액과 니오비움 탈거 수용액의 비중이 각각 1.30과 1.01로서 유기용매로 사용된 TBP의 비중인 0.97[5]과 거의 차이가 없기 때문에 침강기(settler)에서의 상분리에 어려움이 있었다. 따라서 이것을 해결하기 위해 비중이 0.80인 kerosene을 희석제로 사용하였으며 희석제 대 유기용매의 부피비는 1 : 4로 하였다.

**Table 2. Chemical analysis of the feed solution to the mixer-settler**

| Component          | Ta   | Nb   | Fe   | Mn   | Ti   | Si   | Al   | Mg   | Ca   | Sn   |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Concentration(g/l) | 70.6 | 35.6 | 2.22 | 0.56 | 2.41 | 1.17 | 0.01 | 1.03 | 0.21 | 1.17 |

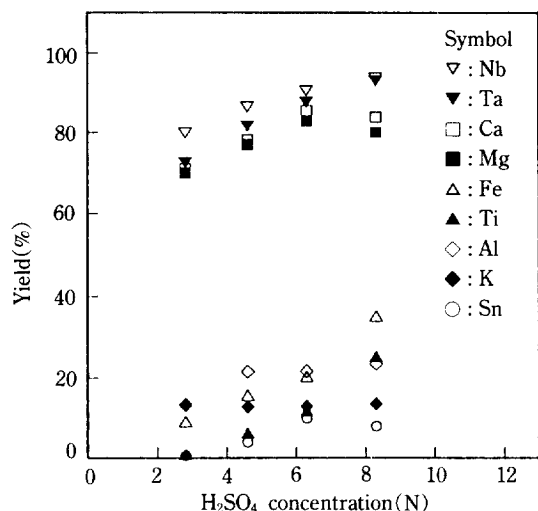


Fig. 2. Effect of the concentration of sulfuric acid on the extraction yield for coextraction.

혼합침강기의 조업방법은 다음과 같다. 먼저 혼합침강기 내에 수용액상과 유기용매상을 부피비로 1:1로 채운후 혼합기(mixer)내의 교반기를 작동시킨다. 혼합침강기의 운전시 혼합기 내의 교반기 회전속도는 혼합기에서의 수용액상과 유기상의 혼합효율 및 침강기에서의 수용액상-유기상의 분리효율에 큰 영향을 미친다. 본 실험결과에 의하면 교반기의 회전속도가 1000 rpm 이상이 될 경우 침강기 내에서의 상분리가 잘 안되는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험에서는 상분리가 용이하고 혼합기 내에서의 혼합효율이 양호한 700 rpm으로 실험을 수행하였다. 펌프에 의해 혼합침강기내로 수용액과 유기용매를 각각 10 ml/min 유속으로 주입시킨다. 이 때 수용액과 유기용매의 물질 전달 효과를 높이기 위하여 흐름 방향을 역류(counter current)로 하였다. 물질 전달의 과도 상태(transient state)를 거친 다음 정상 상태(steady state)에 도달하는데는 약 5시간이 걸리는 것으로 나타났다. 정상상태의 도달 여부를 확인하기 위하여 일정시간 간격으로 혼합침강기의 출구로부터 소량의 유기용매를 채취하여 유기용매상의 모든 금속 이온을 수화물로서 침전시켜 무게를 측정하였다[2]. 그 무게가 일정해지는 시점에서 정상상태에 도달하는 것으로 간주하였으며 이 방법은 보다 정확한 성분 분석 결과와 비교해 본 결과 매우 효과적인 것으로 확인되었다. 위와 동일한 방법을 추출 용매로부터 불순물을 제거하기 위한 세척공정, 탄탈륨과 니오비움의 탈거공정에도 적용하였다. 경우에 따라 수용액과 유기용매의 부피비를 변화시키거나, 교반기의 속도 등을 바꾸어 실험을 수행하였다.

Table 3. Experimental condition of Ta, Nb coextraction in the mixer-settler

|                |   |
|----------------|---|
| Organic feed   | TBP(80%) + kerosene(20%)                    |
| Aqueous feed   | 16 N HF, 6 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| O/A ratio      | 1   |
| No. of stages  | 3(counter current)                          |
| Feed flow rate | 10 ml/min                                   |

수용액내의 불산 농도는 ion-meter(Orion, Model EA-920)를 사용하여 측정하였다. 수용액상의 또다른 중요한 구성성분인 황산농도는 침전법[6]에 의해 결정되었다. 수용액상의 금속 이온농도는 ICP(Labtest, Model Labtam 300)를 사용하여 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 탄탈륨과 니오비움의 동시용매추출 및 세척

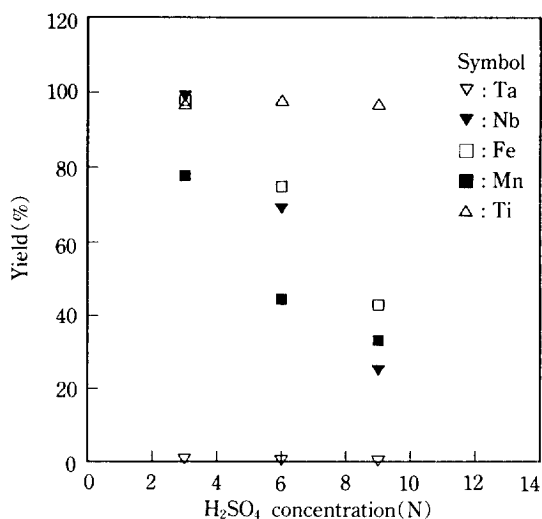
Fig. 2는 불산-황산 수용액으로부터 탄탈륨, 니오비움 용매추출시 황산농도의 변화에 따른 탄탈륨, 니오비움 및 불순물의 거동을 나타내고 있다. Fig. 2는 비이커 실험을 통해서 얻어진 결과이며 그림에서 보면 황산농도가 증가함에 따라 탄탈륨과 니오비움의 추출율이 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Nishimura 등[3]의 실험결과와 일치한다. 불순물의 거동은 Ca, Mg의 경우 탄탈륨과 니오비움의 추출율(extraction yield)과 비슷한 수준으로 추출되기 때문에, 용매추출에 의한 Ca와 Mg의 분리 제거 효과를 획득하기 어려움을 알 수 있다. Fe와 Ti는 황산 농도의 증가에 따라 추출율이 증가하였고, 기타 불순물들은 큰 영향을 받지 않았다. 황산 농도에 따른 불순물의 거동에 관한 데이터는 발표된 적이 없는 것으로 알고 있다. Fig. 2에서와 같이 불순물의 추출율이 크게 증가하지 않으며, 탄탈륨과 니오비움의 추출율이 90% 이상되는 황산 농도인 6 N을 혼합침강기 내에서의 용매추출 실험에 사용하였다. Table 3에 혼합침강기를 이용하여 동시 용매추출에 사용한 실험조건들을 나타내었다. 정상상태에 도달한 후 혼합침강기 출구로부터 유기용매 및 수용액의 시료를 채취하여 분석한 결과 탄탈륨과 니오비움의 추출효율은 각각 99.42%, 99.81%로 나타났다. 유기용매상에서 추출된 각종 금속들을 암모니아수를 첨가하여 수산화물로 침전시킨 다음 이 침전물을 분석한 결과 Table 4와 같이 나타났다. 침전물의 성분은 탄탈륨과 니오비움을 합하여 99.5%이고 나머지 0.5%는 불순물이다. 이러한 불순물을 제거하기 위해 9 N 황산 수용액을 사용하여 Table 5와 같은 조건에서 유기용매 세척을 수행하였으며 그 결과를 Table 4에 함께 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이

**Table 4. Comparison of chemical composition of the precipitates from the non-scrubbed organic solution to that from the scrubbed**

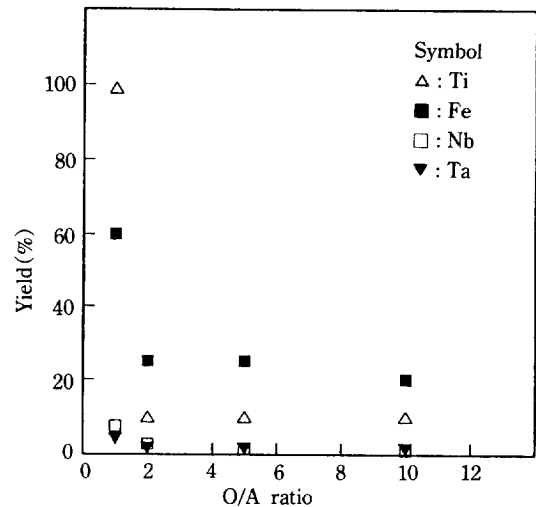
| Component | (unit : ppm)                       |                                |
|-----------|------------------------------------|--------------------------------|
|           | Precipitates from the non-scrubbed | Precipitates from the scrubbed |
| Ta(%)     | 39.7                               | 41.3                           |
| Nb(%)     | 20.9                               | 20.6                           |
| Al        | 83                                 | 95                             |
| Fe        | 145                                | 60                             |
| Ca        | 5                                  | 8                              |
| Mg        | 4                                  | 3                              |
| Mn        | 336                                | 10                             |
| K         | <5                                 | <5                             |
| Ni        | <5                                 | <5                             |
| Ti        | 30                                 | 10                             |
| Sn        | 10                                 | 10                             |
| Si        | 50                                 | 40                             |

**Table 5. Experimental condition for scrubbing the organic solution**

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| Scrubbing solution | 9 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| O/A ratio          | 5                                  |
| Number of stages   | 4(counter current)                 |
| Feed flow rate     | 20 ml/min                          |
| (Organic phase)    |                                    |


**Fig. 3. Effect of the concentration of sulfuric acid on the scrubbing yield for removal of impurities.**

황산농도가 낮을수록 염석 효과(salting out effect)에 의해 불순물 세척 효과가 좋아지지만 동시에 탄탈륨과


**Fig. 4. Effect of the organic/aqueous flow ratio on the scrubbing yield for removal of impurities.**
**Table 6. Experimental condition for Nb stripping**

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| Stripping solution | 1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| O/A ratio          | 1                                  |
| Number of stages   | 3(counter current)                 |
| Feed flow rate     | 10 ml/min                          |

니오비움의 손실도 커지기 때문에 9 N을 사용하였다. 유기상과 수용액상의 부피비(O/A ratio)도 조업상의 중요한 변수로 작용할 수 있다. 가능한 한 많은 양의 불순물을 세척하면서 상대적으로 적은 양의 탄탈륨과 니오비움이 손실되는 조건이 바람직하다. 유기용매 세척시 탄탈륨과 니오비움의 일부도 세척 황산 용액으로 빠져 나오는데 이것을 회수하기 위해서 용매추출 장치로 재순환시킨다. 이와 같은 관점에서 볼 때 세척 수용액의 부피가 작을수록 유리하다. 본 실험에서 사용된 유기상과 수용액상의 부피비는 Fig. 4와 같이 기초 비이커 실험을 통해 불순물 세척효과가 크게 감소되지 않는 5:1로 결정 혼합침강기를 이용한 연속 공정실험에 사용하였다. 세척 후 유기용매 내에 함유된 탄탈륨과 니오비움을 합한 순도는 99.95% 이상으로 세척 전에 비하여 0.4% 정도 순도가 향상되었다. 불순물을 더 제거하기 위하여 단수를 8단으로 늘려 세척하였으나 불순물 제거 효과보다는 탄탈륨과 니오비움의 손실이 커지는 것으로 나타났다.

### 3-2. 탄탈륨과 니오비움의 탈거

탄탈륨과 니오비움의 동시 용매추출 후 황산으로 세척된 유기용매로부터 탄탈륨과 니오비움의 탈거는 먼저

Table 7. Analytical results of Nb stripping

(unit: ppm)

| Component | Precipitates from the organic phase after stripping | Precipitates from the stripping solution |
|-----------|---|--|
| Ta(%)     | 65.29   | 13.05                                    |
| Nb(%)     | 0.01  | 28.46                                    |
| Al        | 40  | 40                                       |
| Fe        | 90  | 20                                       |
| Ca        | <5  | 10                                       |
| Mg        | <5  | <5                                       |
| Mn        | 20  | 20                                       |
| K         | <5  | <5                                       |
| Na        | <5  | <5                                       |
| Ti        | <10   | <10                                      |
| Sn        | 10  | 10                                       |
| Si        | 54  | 56                                       |

니오비움을 탈거하고 난 후 탄탈륨을 탈거하는 방법을 사용하였다. 니오비움의 탈거는 Table 6과 같은 조건하에서 수행하였다. 본 실험에서 니오비움의 탈거용액으로 1N 황산 수용액을 사용하였는데 Gabra 등[7], Carlson 등[8]은 물을 사용하였다고 보고하고 있다. 경제적인 관점에서는 물로서 탈거하는 것이 바람직하나 물로 탈거할 경우 탄탈륨이 니오비움과 동시에 탈거되는 비율이 높고 유기상과 수용액상의 분리에도 많은 시간이 소요됨을 예비 실험결과 확인하였다. 혼합침강기를 이용한 니오비움 탈거 실험결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 보면 니오비움 탈거시에 적지 않은 양의 탄탈륨이 동시에 탈거되어 니오비움 중에 불순물로 존재함을 알 수 있다. 순수한 니오비움을 얻기 위해서는 니오비움 중의 탄탈륨을 제거해야 하며 이것은 니오비움 탈거 수용액과 새로운 TBP을 접촉시킴으로써 가능한데 실제로 이와 같은 방법에 의해 니오비움의 순도를 99.93%까지 증가시킬 수 있었다.

탄탈륨의 탈거 실험은 니오비움이 제거된 유기용매를 모액으로 사용하였으며, 탈거 용액으로서 3N 불화 암모니아( $\text{NH}_4\text{F}$ )를 사용하였다[9]. 혼합침강기의 단수는 3단, 유기상과 수용액상의 부피비는 니오비움 탈거시와 같은 1:1, 모액의 유량은 10 ml/min으로 하였으며 그 실험결과를 Table 8과 같다. Table 8로부터 탄탈륨의 순도를 계산한 결과 99.95%에 달하였다. 탄탈륨의 순

도를 더 높이기 위해서는 불순물의 주성분인 니오비움과 Si의 제거에 계속 많은 연구가 수행되어야 할 것으로 생각한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 사용된 장치의 특성상 많은 수의 변수 실험을 수행하지는 못하였지만 지금까지 밝혀진 타 연구자의 실험결과와 몇 가지의 비커 실험결과를 활용하여 파이롯트 규모에서 순도 99.9% 이상의 탄탈륨과 니오비움을 얻을 수 있었으며 이것은 상업화 측면에서 큰 의의가 있다고 생각한다.

혼합침강기에 주입되는 수용액상의 황산 농도 조절은 현재까지 발표된 논문에 의하면 탄탈륨과 니오비움의 용매추출율에만 초점을 맞추었으나, 본 연구에서는 탄탈륨과 니오비움은 물론 불순물의 추출 거동도 함께 고려하여 결정하였다. 탄탈륨, 니오비움과 함께 유기용매에 혼입된 철, 티타늄, 망간 등의 불순물을 제거하기 위해서 유기용매 세척을 하였으며 이에 필요한 적절한 혼합침강기 실험 조건을 확립하였다. 세척 용액의 황산 농도는 9N, 유기용매 대 수용액의 주입 속도 부피비는 5:1이 효과적인 것으로 나타났다. 유기용매로부터 니오비움의 탈거시 타 연구자들이 물을 사용한 것과는 달리 상분리 효과면에서 1N 황산 수용액을 사용하는 것이 더 나은 것으로 밝혀졌다.

#### 감 사

본 연구의 수행을 위해 연구비를 지원하여 주신 동력자원부에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Gupta, C. K.: *Int. Metals Reviews*, **29**(6), 405(1984).
2. Nishimura, S., Moriyama, J. and Kushima, I.: *Trans. JIM*, **4**, 259(1963).
3. Nishimura, S., Moriyama, J. and Kushima, I.: *Trans. JIM*, **5**, 39(1964).
4. Nishimura, S., Moriyama, J. and Kushima, I.: *Trans. JIM*, **5**, 79(1964).
5. Lo, T. C., Baird, M. H. I. and Hanson, C.: "Hand-

Table 8. Chemical analysis of the tantalum hydroxide precipitated from the Ta stripping solution

(unit: ppm)

| Component     | Ta(%) | Nb(%) | Al  | Fe | Ca | Mg | K  | Na | Ti  | Sn | Si  |
|---------------|-------|-------|-----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|
| Concentration | 60.54 | 0.01  | <10 | 10 | <5 | <5 | <5 | <5 | <10 | 10 | 136 |

- book of Solvent Extraction", ed., John Wiley & Sons, New York, NY(1983).
6. Wilson, C. L. and Wilson, O. W.: "Comprehensive Analytical Chemistry", Vol. 1C, Elsevier Pub. Co., Amsterdam(1959).
7. Gabra, G.: *CIM Bulletin*, **78**(873), 80(1985).
8. Carlson, C. W. and Nielsen, R. H.: *J. Metals*, 472 (1960).
9. Regret, D.: BRGM, France, Personal Communication(1988).