(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0032906
(43) 공개일자 2017년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 34/36 (2006.01) *C22B 3/22* (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) *C22B 9/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 34/36 (2013.01)
C22B 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0120506
(22) 출원일자 2015년08월26일
심사청구일자 2015년08월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
하국현
부산광역시 북구 금곡대로 166, 602동 1301호(화명동, 롯데캐슬카이저)
구혜영
경상남도 창원시 마산회원구 삼호로 151, 303-302호(양덕2동, 한일3차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 16 항

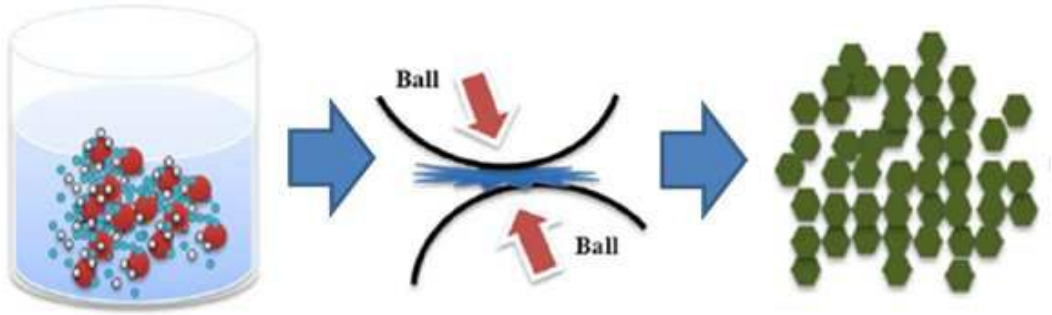
(54) 발명의 명칭 **폐 초경합금으로부터 텅스텐 화합물의 회수방법**

(57) 요 약

본 발명은 텅스텐카바이드를 포함하는 폐 초경합금 또는 이의 산화물을 금속염의 존재 하에서 기계적 밀링하여 용해시키고, 불용성 물질을 제거한 다음, 얻어진 용액에 산을 가하여 텅스텐산을 침전시켜 분리함으로써 텅스텐산을 회수하고, 이로부터 삼산화텅스텐, 텅스텐 및 텅스텐카바이드 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 회수방법에 따르면, 고강도의 폐 초경합금 스크랩을 분쇄 또는 분해하는 복잡한 공정 없이, 폐 초경합금 슬러지에 포함되어 있는 각종 연마제 등의 이물질을 효과적으로 분리할 수 있으며, 고온 및 고압 등의 복잡하고 번거로운 반응 공정 없이, 폐 초경합금을 효과적으로 용해시켜 반응을 진행시킴으로써 우수한 회수율로 희유금속을 회수할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22B 7/005 (2013.01)
C22B 7/006 (2013.01)
C22B 7/007 (2013.01)
C22B 9/023 (2013.01)

(72) 발명자
이길근
경상남도 창원시 성산구 가음로15번길 50, 203-404(남양동22, 성원2차아파트)
손선미
경상남도 창원시 성산구 상남로 48, 9동 508호(상남동, 대우아파트)
이시형
울산광역시 울주군 범서읍 굴화1길 44-11

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415131759(20125010100020)
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 글로벌전문기술개발(에너지자원순환)
연구과제명 초경 합금 스크랩 나노 기반 재자원화를 위한 1000kg/day급 상용 공정 기술 개발
기 여 율 70/100
주관기관 (주)위딘
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK3731
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소운영비지원사업
연구과제명 기능성 후막 제조용 메조 복합 분말 제조 기술 개발
기 여 율 30/100
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 텅스텐카바이드를 포함하는 폐 초경합금 또는 이의 산화물을 금속염의 존재 하에서 기계적 에너지를 동시에 작용시켜 화학적 반응시켜 용해시키는 단계;

(b) 단계(a)에서 얻어진 용액으로부터 불용성 물질을 제거하는 단계;

(c) 단계(b)에서 얻어진 용액에 산을 가하여 텅스텐산을 침전시키는 단계; 및

(d) 단계(c)에서 침전된 텅스텐산을 분리하는 단계

를 포함하는 텅스텐산의 회수방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(a)의 상기 폐 초경합금이 폐 초경합금 슬러지 또는 폐 초경합금 스크랩인 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단계(a)의 상기 폐 초경합금 슬러지가 헥산, 알코올, 나트륨염 용액, 칼륨염 용액, 칼슘염 용액, 스트론튬염 용액, 바륨염 용액, 마그네슘염 용액, 세슘염 용액 및 망간염 용액으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 액체와의 교반에 의해 유기화합물이 제거된 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계(a)의 상기 폐 초경합금의 산화물이 상기 폐 초경합금을 하소 및 산화시켜 얻어진 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계(a)의 상기 기계적 밀링이 50 rpm 이상에서 수행되는 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계(a)의 상기 기계적 밀링이 1시간 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계(a)의 상기 금속염이 나트륨, 칼륨, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 마그네슘, 세슘 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계(a)의 상기 금속염이 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 황산나트륨, 소듐 라우릴 설페이트, 질산나트륨, 탄산칼슘 및 수산화칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계(a)의 상기 금속염이 텅스텐 1 당량에 대하여 2 당량 이상의 금속염인 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계(a)의 상기 금속염이 물, 메탄올, 에탄올 및 과산화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 1

종 이상의 용매에 용해된 상태로 존재하는 것을 특징으로 하는 텅스텐 화합물의 회수방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 단계(b) 및 단계(d)가 독립적으로 여과 또는 원심분리에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 회수방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 회수방법에 의하여 회수된 텅스텐산을 열처리하는 단계를 포함하는 삼산화텅스텐의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 텅스텐산을 콜로이드화한 후 분무건조, 동결건조 및 분무열분해로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법으로 건조한 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제12항의 제조방법에 의하여 제조된 삼산화텅스텐을 환원시키는 단계를 포함하는 텅스텐의 제조방법.

청구항 15

제12항의 제조방법에 의하여 제조된 삼산화텅스텐을 환원 및 침탄시키거나, 환원시킨 후 침탄시키는 단계를 포함하는 텅스텐카바이드의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 회수방법에 의하여 회수된 텅스텐산을 환원 및 침탄시키거나, 환원시킨 후 침탄시키는 단계를 포함하는 텅스텐카바이드의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폐 초경합금으로부터 텅스텐 화합물을 회수하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 텅스텐카바이드를 포함하는 폐 초경합금 슬러지 또는 폐 초경합금 스크랩으로부터 일련의 공정을 수행함으로써 텅스텐산을 회수하고, 이로부터 삼산화텅스텐, 텅스텐 및 텅스텐카바이드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 초경합금은 경도가 큰 금속 탄화물을 연한 금속상으로 결합시킨 복합 재료의 일종으로서, 금속 탄화물로는 텅스텐카바이드(Tungsten Carbide; WC), 티타늄 카바이드(Titanium Carbide; TiC), 탄타륨 카바이드(Tantalum Carbide; TaC), 니오븀 카바이드(Niobium Carbide; NbC) 등이 있으며, 금속상으로는 코발트(Co), 니켈(Ni) 등이 사용된다.

[0003] 초경합금의 주류를 이루는 WC/Co계 초경합금은 융점과 경도가 높은 텅스텐카바이드(WC)를 코발트(Co)에 의해 결합시킨 복합재료로서, 고경도와 고강도를 함께 구비하기 때문에 각종 절삭공구, 내마모성과 내식성을 필요로 하는 기계류의 소재, 금형, 석유채굴과 암석분쇄용 공구에 주로 사용되고 있으며, 최근에는 반도체 분야의 금형, 기판 가공용 마이크로 초정밀 기기, LCD 절단기 등 첨단산업 분야에도 사용되고 있다.

[0004] 이러한 초경합금은 초경 분말을 성형 및 소결하여 제조되고 있으며, 제조 단계 중 또는 사용 후에는 폐기되어 폐 초경합금이 발생하게 된다. 폐 초경합금은 사용 후 또는 제품 불량으로 배출되는 초경합금 스크랩 폐기물과 기계 가공 등의 과정에서 발생되는 슬러지 형태로 분류될 수 있다.

[0005] 초경합금에는 텅스텐, 코발트, 니켈(Ni) 등과 같은 부가가치가 높은 희유금속들이 함유되어 있고, 버려지는 경우에는 환경 파괴의 원인이 되므로, 폐 초경합금으로부터 희유금속을 회수하여 재활용하는 것은 자원확보 및 환경보전의 관점에서 매우 중요하다.

[0006] 따라서, 폐 초경합금을 재활용하려는 많은 연구가 진행되고 있는데, 폐초경합금을 재활용하는 기본적인 개념은

금속 탄화물인 텅스텐카바이드와 결합 금속 원소(Co, Fe, Ni 등)를 분리하는 것이다. 초경합금 스크랩 폐기물을 재활용하는 방법으로는 예를 들어 알콕사이드법, 아연용융법, 고온 열처리법 및 고속 분쇄법 등이 알려져 있으나, 벌크 형태의 폐 초경합금의 처리법은 고강도의 폐 초경합금을 분쇄 또는 분해하는 복잡한 공정을 포함한다. 또한, 슬러지 형태의 폐 초경합금에는 각종 연마제 등 이물질이 포함되어 있으므로 폐 초경합금과 이러한 이물질을 분리할 수 있는 공정 기술의 개발이 필요하다.

[0007] 종래의 폐 초경합금 재활용 공정에 사용되던 WC/Co의 분해를 위하여 NaOH와의 반응성을 이용하여 수용성의 텅스텐산나트륨을 형성하는 공정들이 사용되고 있다.

[0008] 선행특허(대한민국 공개특허 10-2012-0055372)에서는 초경합금 슬러지를 산화한 후, 가성소다(NaOH) 용액으로 용해시킨 다음, 잔사를 분리하고 산을 가하여 텅스텐산을 석출시켜 회수하는 텅스텐산 회수 공정; 및 상기 잔사로부터 코발트를 회수하는 공정을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 공정에서 사용되는 용액량이 과다하여 처리해야 할 폐수의 양이 증가하며, 온도의 상승에 따른 공정의 복잡성 및 가열중 발생되는 냄새의 영향으로 공정상의 어려움이 있었으며, 사전 텅스텐을 반드시 산화물 상태로 만들어야 하는 공정상의 복잡성이 있었다.

[0009] 또한, 종래의 폐 초경합금 재활용 공정에 사용되던 단순 가열 공정이나 교반 공정에서는 반응 효율이 낮아 희유금속의 회수율이 낮기 때문에, 고온 및 고압 조건 하에서 강염기성 용제를 사용하여 폐 초경합금을 용해시키는 방법이 사용되고 있으나, 이는 공정이 복잡하고 회수율이 낮으며 대량 설비가 소요되는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) : 한국공개특허: 제10-2010-0024032호

(특허문헌 0002) : 한국공개특허: 제10-2013-0073507호

(특허문헌 0003) : 한국공개특허: 제10-2012-0028490호

(특허문헌 0004) : 한국공개특허: 제10-2012-0055372호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명자들은 슬러지 형태의 폐 초경합금 또는 폐 초경합금 스크랩으로부터 텅스텐 화합물을 회수하는 방법에 대하여 연구하던 중, 기존의 고온·고압 환경을 구현할 수 있는 새로운 공정으로서, 기계적 밀링 공정 중 볼과 볼, 볼과 용기(jar) 사이에 생성되는 압력과 충돌 에너지에 의한 열 반응을 화학적 반응에 응용하는 새로운 시도를 개발함으로써, 폐 초경합금 또는 이의 산화물을 금속염의 존재 하에서 기계적 밀링하여 기계·화학적 동시 반응에 의하여 용해시키는 공정을 거쳐 텅스텐산(H_2WO_4)을 분리하는 방법이 텅스텐산, 삼산화텅스텐(WO_3), 텅스텐(W) 및 텅스텐카바이드 등의 텅스텐 화합물의 회수/재생에 유용하다는 것을 발견하였다.

[0012] 따라서, 본 발명은 텅스텐카바이드를 포함하는 폐 초경합금 또는 이의 산화물을 금속염의 존재 하에서 기계적 밀링을 통한 기계·화학적 동시 반응에 의하여 고온, 고압 하에서 용해시키고, 불용성 물질을 제거한 다음, 얻어진 용액에 산을 가하여 텅스텐산을 침전시켜 분리함으로써 텅스텐산을 회수하고, 이로부터 삼산화텅스텐, 텅스텐 및 텅스텐카바이드를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명에서는, (a) 텅스텐카바이드를 포함하는 폐 초경합금 또는 이의 산화물을 금속염의 존재 하에서 기계적 에너지를 동시에 작용시켜 화학적 반응시켜 용해시키는 단계; (b) 단계(a)에서 얻어진 용액으로부터 불용성 물질을 제거하는 단계; (c) 단계(b)에서 얻어진 용액에 산을 가하여 텅스텐산을 침전시키는 단계; 및 (d) 단계(c)에서 침전된 텅스텐산을 분리하는 단계를 포함하는 텅스텐산의 회수방법이 제공된다.

[0014] 일 구현예에서, 단계(a)의 상기 폐 초경합금은 폐 초경합금 슬러지 또는 폐 초경합금 스크랩일 수 있으며, 이때 상기 폐 초경합금 슬러지는 헥산, 알코올, 나트륨염 용액, 칼륨염 용액, 칼슘염 용액, 스트론튬염 용액, 바륨염 용액, 마그네슘염 용액, 세슘염 용액 및 망간염 용액으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 액체와의 교

반에 의해 유기화합물이 제거된 것일 수 있으며, 상기 폐 초경합금의 산화물은 상기 폐 초경합금을 하소(calcination) 및 산화시켜 얻어질 수 있다. 일 구현예에서, 상기 기계적 밀링은 50 rpm 이상에서 수행될 수 있으며, 1시간 이상 수행될 수 있다.

[0015] 일 구현예에서, 단계(a)의 상기 금속염은 나트륨(Na), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 세슘(Cs) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산수소나트륨($NaHCO_{30}$), 황산나트륨(Na_2SO_4), 소듐 라우릴 설페이트($NaC_{12}H_{25}SO_4$), 질산나트륨($NaNO_3$), 탄산칼슘($CaCO_3$) 및 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 금속염은 텅스텐 1 당량에 대하여 2 당량 이상의 금속염일 수 있으며, 물, 메탄올, 에탄올 및 과산화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매에 용해된 상태로 존재할 수 있다.

[0016] 일 구현예에서, 상기 단계(b) 및 단계(d)는 독립적으로 여과 또는 원심분리에 의해 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 태양에 따라, (e-1) 상기 단계(d)에서 얻어진 텅스텐산을 열처리하는 단계를 포함하는 삼산화텅스텐의 제조방법이 제공된다. 일 구현예에서, 단계(e-1)의 상기 텅스텐산은 콜로이드화한 후 분무건조, 동결건조 및 분무열분해로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법으로 건조될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 태양에 따라, (f-1) 상기 단계(e-1)에서 얻어진 삼산화텅스텐을 환원시키는 단계를 포함하는 텅스텐의 제조방법; 및 (f-2) 상기 단계(e-1)에서 얻어진 삼산화텅스텐을 환원 및 침탄시키거나, 환원시킨 후 침탄시키는 단계를 포함하는 텅스텐카바이드의 제조방법이 제공된다.

[0019] 본 발명의 일 태양에 따라, (e-2) 상기 단계(d)에서 얻어진 텅스텐산을 환원 및 침탄시키거나, 환원시킨 후 침탄시키는 단계를 포함하는 텅스텐카바이드의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의해, 텅스텐카바이드를 포함하는 폐 초경합금 또는 이의 산화물을 금속염의 존재 하에서 기계적 밀링에 의한 기계·화학적 동시 반응에 의하여 용해시키고, 고액 분리를 통해 불용성 물질을 제거한 다음, 얻어진 용액에 산을 가하여 텅스텐산을 침전시켜 분리함으로써 텅스텐산을 회수하고, 이로부터 삼산화텅스텐, 텅스텐 및 텅스텐카바이드를 제조하는 방법이, 고강도의 폐 초경합금 스크랩을 분쇄 또는 분해하는 복잡한 공정 또는 사전 산화 처리 공정 없이, 폐 초경합금 슬러지에 포함되어 있는 각종 연마제 등의 이물질을 효과적으로 분리할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0021] 또한, 본 발명의 텅스텐산의 회수방법은 고온 및 고압 등의 복잡하고 번거로운 반응 공정이 필요하지 않으므로 온도의 상승에 따른 공정의 복잡성 및 가열중 발생되는 냄새로 인한 공정상 어려움이 없으며, 대량 설비가 요구되지 않아 경제적으로 수행될 수 있으며, 강염기성 용제를 사용하지 않고도 폐 초경합금을 효과적으로 용해시켜 반응을 진행시킴으로써 우수한 회수율로 희유금속을 회수할 수 있을 뿐만 아니라, 사용되는 용매의 저감으로 회수 공정에서 발생되는 폐수의 양을 최소화할 수 있고, 기존 공정에서는 용해가 어려웠던 텅스텐이나, 텅스텐 카바이드의 용해도 가능하게 하였으며, 회수 공정에서 발생하는 부산물이 염화나트륨(NaCl)과 물(H_2O)만으로서 환경 오염물질의 배출없이 친환경적으로 공정을 수행할 수 있으므로 산업적으로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 폐 초경합금을 금속염의 존재 하에서 기계적 밀링에 의한 기계·화학적 공정시 폐 초경합금 또는 폐 초경합금 산화물에 포함된 텅스텐과 코발트의 이온화가 촉진되어 염으로 용해되는 것을 나타내는 개략도이다.

도 2는 폐 초경합금 슬러지(A), 건조된 폐 초경합금 슬러지의 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 결과(B), 및 폐 초경합금 슬러지의 원소분석 결과(C)이다.

도 3은 폐 초경합금 슬러지의 산화물(A), 이의 XRD 결과(B), 및 이의 원소분석 결과(C)이다.

도 4는 폐 초경합금 산화물을 NaOH 수용액에서 1시간 교반 후 여과시의 잔여 분말(A), 4시간 교반 후 여과시의 잔여 분말(B), 및 4시간 교반 후 여과시의 여과된 통과용액 분말(C)의 XRD 결과이다.

도 5는 폐 초경합금 산화물을 NaOH 수용액에서 12시간 동안 각각 기계적 밀링 및 교반을 수행한 후의 잔여 분말의 XRD 결과(A), 기계적 밀링 후 잔여 분말의 원소분석 결과(B), 및 교반 후 잔여 분말의 원소분석 결과(C)이다. 교반한 분말의 경우에는 미 용해 텅스텐이 존재 하였음을 알 수 있다.

도 6은 폐 초경합금 슬러지를 산화시키지 않은 텅스텐 카바이드와 코발트인 경우(A) 및 산화시킨 산화물인 경우(B)에, 각각의 용매를 사용하여 기계적 밀링을 수행하여 얻은 생성물의 XRD 결과이다.

도 7은 폐 초경합금 산화물을 NaOH 수용액에서 기계적 밀링하는 공정에 있어서, 밀링 시간에 따른 잔여 분말 무게(g)를 나타낸 그래프(A), 밀링 시간에 따른 잔여 분말의 XRD 결과(B), 4시간 밀링 후 잔여 분말의 원소분석 결과(C), 밀링 시간에 따른 통과용액 분말의 XRD 결과(D), 및 4시간 밀링 후 통과용액 분말의 원소분석 결과(E)이다. 잔여 분말에는 텅스텐이 존재하지 않는 반면, 통과 용액에는 텅스텐이 다량 존재함을 알 수 있었고, 기계적·화학적 밀링 반응 공정을 통하여 반응이 촉진되었음을 알 수 있다.

도 8은 삼산화텅스텐을 NaOH 수용액에서 기계적 밀링하는 공정에 있어서, NaOH 혼합 비율에 따른 잔여 분말 무게(g)를 나타낸 그래프(A), 잔여 분말의 XRD 결과(B), 얻어진 통과용액의 성상(C), 및 이를 건조 시켜 회수한 분말의 XRD 결과(D)이다.

도 9는 삼산화텅스텐을 NaOH 수용액에서 기계적 밀링에 의한 기계·화학적 공정에 있어서, 물의 혼합량에 따른 잔여 분말 무게(g)의 변화를 나타낸 그래프(A), 물 50 mL 혼합시 잔여 분말의 성상(B), 물 50 mL 혼합시 잔여 분말의 원소분석 결과(C), 물 200 mL 혼합시 잔여 분말의 성상(D), 및 물 200 mL 혼합시 잔여 분말의 원소분석 결과(E)이다.

도 10은 삼산화텅스텐을 NaOH 수용액에서 기계적 밀링에 의한 기계·화학적 공정에서 얻은 통과용액을 건조시켜 회수한 분말의 주사전자현미경(SEM) 이미지(A), XRD 결과(B), 및 원소분석 결과(C)이다.

도 11은 밀링 공정을 완료한 후 생성물을 여과하여 얻어진 통과용액에 염산을 첨가시 pH 14.1(A), pH 8.2(B), pH 5(C), pH 2.6(D), 및 pH 1.6(E) 시점의 성상을 나타낸다.

도 12는 통과용액에 염산 첨가시, 각 pH에서의 침전물 무게를 나타내는 그래프(A), 침전물의 성상(B), 침전물 분말의 XRD 결과(C), 및 침전물을 여과하여 얻은 XRD 결과(D)이다.

도 13은 통과용액에 35% 염산 첨가시의 침전 양상(A) 및 침전물의 SEM 이미지(B), 5% 염산 첨가시의 침전 양상(C) 및 침전물의 SEM 이미지(D)이다.

도 14는 침전된 텅스텐산을 분리하는 단계에서 원심분리 및 여과 공정에 의한 세척에 있어서 세척횟수에 따른 pH 변화(A) 및 Na 농도 변화(B)를 나타내 그래프이다.

도 15는 통과용액에 염산을 첨가하여 얻은 텅스텐산의 성상(A), 열처리하여 얻어진 삼산화텅스텐(B), 삼산화텅스텐의 SEM 이미지(C), XRD 결과(D), 및 원소분석 결과(E)이다.

도 16은 텅스텐산을 수소 가스(H_2) 및 공기중에서 열중량분석(Thermo gravimetric analysis, TGA) 수행한 결과이다.

도 17은 텅스텐산을 공기 중에서 열처리하여 얻은 물질의 SEM 이미지(350 ℃(A) 및 750 ℃(B))와 XRD 결과(C)이다.

도 18은 텅스텐산을 H_2 분위기에서 열처리하여 얻은 물질의 SEM 이미지(350 ℃(A), 750 ℃(B) 및 750 ℃(C))와 XRD 결과(C)이다.

도 19는 텅스텐산(A), 삼산화텅스텐(B), 텅스텐(C)을 침탄하여 얻은 물질의 XRD 결과와 텅스텐산을 침탄하여 얻은 텅스텐카바이드의 SEM 이미지((D) 및 (E))이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 (a) 텅스텐카바이드를 포함하는 폐 초경합금 또는 이의 산화물을 금속염의 존재 하에서 기계적 밀링하여 기계·화학적 동시 반응에 의하여 용해시키는 단계; (b) 단계(a)에서 얻어진 용액으로부터 불용성 물질을 제거하는 단계; (c) 단계(b)에서 얻어진 용액에 산을 가하여 텅스텐산을 침전시키는 단계; 및 (d) 단계(c)에서 침전된 텅스텐산을 분리하는 단계를 포함하는 텅스텐산의 회수방법이 제공된다.

[0024] 단계(a)는 금속염을 사용하여 기계적 밀링 공정을 수행함으로써, 기계·화학적 동시 반응에 의하여, 텅스텐카바이드(WC) 및 코발트(Co)를 포함하는 폐 초경합금 또는 이의 산화물로부터 수용성염 상태인 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)(l) 및 수산화코발트($Co(OH)_2$)(l)를 형성하는 단계이다. 이 때, 텅스텐 및 코발트 외에 초경합금에 포함

되어 있는 니켈 또는 철 등의 원소는 불용성이므로 녹지 않고 고체상으로 잔존한다.

[0025] 상기 폐 초경합금은 텅스텐의 회수 또는 재생을 필요로 하는 폐 초경합금을 지칭하는 것으로서, 예를 들어 폐 초경합금 슬러지 또는 폐 초경합금 스크랩일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 상기 폐 초경합금 슬러지는 폐기되는 산업폐기물로서, 금속 등의 가공 시에 사용하는 절삭유(기름) 성분이 함유되어 있다. 폐 초경합금 슬러지에 포함되어 있는 절삭유 등의 유기화합물(불순물)은 초경합금 입자를 둘러싸고 있어, 이후의 공정에서 화학 반응의 진행을 저해하여 고순도의 텅스텐 화합물 회수율을 감소시킬 수 있으므로 바람직하게는 제거하여 사용한다. 유기화합물의 제거는 폐 초경합금 슬러지를 헥산(hexane), 알코올, 나트륨염 용액, 칼륨염 용액, 칼슘염 용액, 스트론튬염 용액, 바륨염 용액, 마그네슘염 용액, 세슘염 용액 및 망간염 용액 등의 액체와 함께, 바람직하게는 10 ~ 40 ℃의 온도에서 교반한 후 여과하여 수행될 수 있다.

[0027] 상기 폐 초경합금은 하소 및 산화 공정에 의해 텅스텐산화물(WO_3) 및 텅스텐산코발트($CoWO_4$)를 포함하는 상태로 산화될 수 있다. 상기 하소 및 산화 공정은 공기중 혹은 산소가 존재하는 분위기 하에서 하소시킴으로써 수행될 수 있다. 폐 초경합금 슬러지를 하소하는 경우에는 폐 초경합금의 산화물이 형성됨과 동시에 이에 포함된 절삭유 등의 유기화합물 및 탄소가 함께 제거될 수 있다. 초경합금 스크랩을 하소하는 경우에는 초경합금 조직 내부에 미세균열이 형성되거나/형성되고 부피팽창이 유도되어 최종적으로 비 표면적이 증가하고 분말화됨으로써 이후의 기계적 밀링에 의한 화학 반응이 용이하게 수행될 수 있다. 상기 하소는 바람직하게는 650 ℃ 이상의 온도 범위에서, 10분 ~ 2시간 동안 수행될 수 있으며, 공기 및 산소 주입량은 장입되는 분말의 양에 따라 통상의 기술자가 적절히 조절하여 수행할 수 있으며, 바람직하게는 1 ℓ/분 이상의 유량으로 주입될 수 있다.

[0028] 상기 기계적 밀링(mechanical milling) 공정에서는 볼과 볼 사이, 볼과 밀링 용기(milling jar) 표면 사이에 발생되는 충격에 의하여 볼의 운동에너지가 볼과 볼 사이, 볼과 용기 표면 사이에 존재하는 초경합금 입자 및 용액에 열에너지 형태로 공급된다. 이에 따라 금속염과 초경합금 분자 간의 화학적 반응이 활성화됨으로써 초경합금에 포함되어 있는 텅스텐 및 코발트의 이온화가 촉진되어 결과적으로 초경합금 내에서 다른 금속 성분인 니켈, 철 등과 결합되어 있던 텅스텐 및 코발트가 용매상에 용해된 염의 형태로 분리된다(도 1 참조). 이는 고체상인 초경합금 입자와 액체상인 금속염 용액 사이의 반응 활성화를 위하여 기계적 밀링 공정을 응용한 것으로 기계·화학 복합 공정으로 설명될 수 있다.

[0029] 상기 기계적 밀링은 밀링되는 대상 물질에 에너지를 가하는 공정으로서, 통상적으로 사용되는 밀링 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 어트리션 밀링(attrition milling), 쉐이커 밀링(shaker milling), 유성형 볼밀링(planetary ball milling) 등에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 상기 기계적 밀링은 사용되는 밀링기에 따라 통상의 기술자가 적절하게 속도를 선택하여 수행할 수 있으며, 바람직하게는 50 rpm 이상, 더욱 바람직하게는 100 rpm 이상, 가장 바람직하게는 200 rpm 이상으로 수행할 수 있다. 밀링 시간은 사용되는 밀링기에 따라 통상의 기술자가 적절하게 선택하여 수행할 수 있으며, 1시간 이상, 바람직하게는 4시간 이상으로 수행할 수 있다. 상기 기계적 밀링은 통상의 기술자가 적절하게 반복 횟수를 선택하여 수행할 수 있으며, 반복 수행시 금속염이 추가적으로 첨가될 수 있다. 또한, 상기 기계적 밀링에 의한 기계·화학적 공정 중의 밀링 용기 내의 내부의 온도는 100℃ 이상일 수 있다.

[0031] 상기 기계적 밀링 공정을 상온에서 수행한 후에, 얻어진 용액에서 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)(l) 및 수산화코발트($Co(OH)_2$)(l)의 형성되고, 밀링 공정이 완료된 후의 잔여 분말에서는 WO_3 및 $CoWO_4$가 검출되지 않아, 본 발명의 기계적 밀링에 의한 기계·화학적 공정이 폐 초경합금의 용해에 효율적임을 확인하였다. 반면에, 80 ℃까지의 가열 공정을 수반한 교반 공정을 수행한 후에는, 잔여 분말에서 완전히 용해되지 않는 WO_3 및 $CoWO_4$가 검출되어, 밀링 공정이 교반 공정에 비하여 효율적임을 확인하였다.

[0032] 일 구현예에서, 단계(a)의 상기 금속염은 나트륨(Na), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 세슘(Cs) 또는 망간(Mn)일 수 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산수소나트륨($NaHCO_{30}$), 황산나트륨(Na_2SO_4), 소듐 라우릴 설페이트($NaC_{12}H_{25}SO_4$) 또는 질산나트륨($NaNO_3$) 등의 나트륨염; 탄산칼슘($CaCO_3$) 또는 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 등의 칼슘염일 수 있다.

[0033] 상기 금속염은 텅스텐 1 당량에 대하여 2 당량 이상의 금속염일 수 있다. 텅스텐산화물(WO_3)이 금속염(예를 들어, NaOH)과 반응하는 용해 과정에서 텅스텐 2 당량 이상의 금속염으로 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)을 형성할 수 있

다.

[0034] 상기 금속염은 통상적으로 금속염을 용해시킬 수 있는 용매를 사용한 용액 상태로 존재할 수 있으며, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올 또는 과산화수소 등의 용매를 사용하여 용액 상태로 존재할 수 있다.

[0035] 단계(b)는 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)(l) 및 수산화코발트($Co(OH)_2$)(l)이 용해된 용액에서 불용성 물질로서 존재하는 미량의 불순물, 예를 들어, 니켈 또는 철 등의 물질을 제거하는 단계이다. 상기 제거 공정은 통상적으로 사용되는 미량 물질의 제거 방법, 예를 들어 여과 또는 원심분리에 의해 수행될 수 있다.

[0036] 단계(c)는 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4) 및 수산화코발트($Co(OH)_2$)가 용해되어 있는 통과용액에 염산을 첨가하여 텅스텐산(H_2WO_4)(s) 만을 침전시킴으로써, 텅스텐과 코발트의 용해 특성을 이용하여 수용성 상태인 수산화코발트($Co(OH)_2$)(l)로부터 텅스텐 화합물만을 선택적으로 분리할 수 있도록 하는 단계이다. 구체적으로, 여과 공정으로 불용성 이물질이 제거된 통과용액에는 텅스텐 수용성염인 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)(l)과 코발트 수용성염인 수산화코발트($Co(OH)_2$)(l)가 용해된 상태로 존재하며, 여기에 염산(HCl)을 첨가하면 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)은 수불용성인 텅스텐산(H_2WO_4)(s)을 형성하여 침전하게 되고, 수산화코발트($Co(OH)_2$)는 수용성인 염화코발트($CoCl_2$)(l)를 형성한다. 따라서, 이후의 분리 공정(단계(d))에 의해 침전물인 텅스텐산(H_2WO_4)(s)을 용해 상태인 염화코발트($CoCl_2$)(l) 및 신규 생성 NaCl(l)로부터 분리할 수 있다.

[0037] 일 구현예에서, 단계(c)의 상기 산은 염산, 황산 또는 질산일 수 있으며, 바람직하게는 염산이다. 상기 산은 바람직하게는 pH 3 이하, 더욱 바람직하게는 pH 2 이하, 가장 바람직하게는 pH 1 이하일 수 있다. 산도가 높을수록 텅스텐산(H_2WO_4)(s)의 침전에 효율적이다. 이때, 상기 침전 반응의 촉진을 위하여, 열역학적 평형에 쉽게 도달할 수 있도록 에너지를 외부에서 제공할 수 있으며, 예를 들어, 교반, 가열 및/또는 시효 처리 등을 추가적으로 수행할 수 있다.

[0038] 단계(d)는 산의 첨가에 의해 침전된 텅스텐산(H_2WO_4)(s)을 용해 상태인 염화코발트($CoCl_2$)(l) 및 신규 생성 NaCl(l)로부터 분리하는 단계이다. 상기 분리 공정은 통상적으로 사용되는 침전물의 분리 방법, 예를 들어 여과 또는 원심분리에 의해 수행될 수 있다. 이 때, 분리된 침전물을 세척할 수 있으며, 세척 횟수가 증가함에 따라 세척된 후 얻은 액의 산성도 감소 및 Na 농도도 감소 효과를 달성할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 태양에 따라, (e-1) 상기 단계(d)에서 얻어진 텅스텐산을 열처리하는 단계를 포함하는 삼산화텅스텐의 제조방법이 제공된다.

[0040] 단계(e-1)은 텅스텐산을 열처리하여 삼산화텅스텐을 제조하는 단계이다. 상기 열처리는 텅스텐 산(H_2WO_4)을 도 16에 나타난 바와 같이 산이 분해되는 온도에서 열처리하여 수행될 수 있으며, 바람직하게는 200 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 200 ℃ 내지 500 ℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0041] 일 구현예에서, 상기 열처리는 텅스텐산을 통상적으로 사용되는 건조 공정에 의해 건조시킨 후에 수행될 수 있으며, 상기 건조는 분무건조(spray drying), 동결건조(freeze drying) 또는 분무열분해(spray pyrolysis) 공정으로 수행될 수 있다. 상기 분무건조는 텅스텐산을 분산매, 예를 들어 물 등을 사용하여 콜로이드화한 후에 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 통상적인 건조에 의하여는 고상의 케이크(cake) 형태로 제조되어 분말로 사용하기에 곤란하므로, 건조 후 분말 형태, 더욱 바람직하게는 구형의 분말 형태를 얻기 위하여 분무건조, 동결 건조, 분무 열분해법과 같은 분무형 건조 공정을 사용하는 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명의 일 태양에 따라, (e-2) 상기 단계(d)에서 얻어진 텅스텐산을 환원 및 침탄시키거나, 환원시킨 후 침탄시키는 단계를 포함하는 텅스텐카바이드의 제조방법이 제공된다.

[0043] 단계(e-2)는 텅스텐산을 환원 및 침탄시켜 텅스텐카바이드를 제조하는 단계이다. 상기 환원 공정 및 침탄 공정은 동시에 수행될 수 있거나, 환원 공정을 수행한 후 침탄 공정을 수행할 수 있다. 상기 침탄 공정은 텅스텐산을 통상적으로 사용되는 탄소 공급원과 반응시켜 수행될 수 있으며, 예를 들어, 카본블랙, 카본나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT) 또는 메탄(CH_4) 등이 사용될 수 있다. 상기 침탄 공정은 입자 성장이 억제될 수 있는 온도에서 수행될 수 있으며, 예를 들어, 600℃ 이상, 바람직하게는 600℃ 내지 1300℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 태양에 따라, (f-1) 상기 단계(e-1)에서 얻어진 삼산화텅스텐을 환원시키는 단계를 포함하는 텅스

텐의 제조방법이 제공된다.

[0045] 단계(f-1)는 삼산화텅스텐을 환원시켜 텅스텐을 제조하는 단계이다. 상기 환원 공정은 삼산화텅스텐에 탄소 분말을 혼합하여, 질소 또는 아르곤 등의 불활성 가스 하에서, 또는 수소와 같은 비 산화성 분위기 하에서 열처리함으로써 수행될 수 있다. 상기 열처리는 바람직하게는 150 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 500 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 태양에 따라, (f-2) 상기 단계(e-1)에서 얻어진 삼산화텅스텐을 환원 및 침탄시키거나, 환원시킨 후 침탄시키는 단계를 포함하는 텅스텐카바이드의 제조방법이 제공된다.

[0047] 단계(f-2)는 탄소 분말을 혼합하여 삼산화텅스텐을 환원 및 침탄시켜 텅스텐카바이드를 제조하는 단계이다. 상기 환원 공정 및 침탄 공정은 동시에 수행될 수 있거나, 환원 공정을 수행한 후 침탄 공정을 수행할 수 있다. 상기 침탄 공정은 삼산화텅스텐을 통상적으로 사용되는 탄소 공급원과 반응시켜 수행될 수 있으며, 예를 들어, 카본블랙, 카본나노튜브 또는 메탄 등이 사용될 수 있다. 상기 침탄 공정은 입자 성장이 억제될 수 있는 온도에서 수행될 수 있으며, 예를 들어, 600℃ 이상, 바람직하게는 600℃ 내지 1300℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.

[0048] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0049] **실시예. 폐 초경합금으로부터 텅스텐산의 회수 및 이로부터 텅스텐 화합물의 제조**

[0050] **(1) 폐 초경합금 슬러지의 구성 성분 확인**

[0051] 폐 초경합금 슬러지(도 2(A) 참조)에 텅스텐카바이드의 포함 여부를 확인하기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 및 원소 분석을 수행하여 그 결과를 도 2(B) 및 2(C)에 나타내었다.

[0052] 도 2(B) 및 2(C)로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 폐 초경합금 슬러지에는 텅스텐카바이드(WC)가 포함되어 있으며, 원소 구성비에서 텅스텐 화합물 외에 코발트 화합물과 기타 Si, Cr, Fe 등의 불순물이 다수 포함되어 있음을 확인하였다.

[0053] **(2) 폐 초경합금 슬러지 및 초경합금 스크랩의 산화**

[0054] 상기 폐 초경합금 슬러지를 하소로에 투입하여 500 ℃에서 약 60분간 하소(calcination)시켜 산화분말을 얻었다(도 3(A) 참조). 얻어진 산화분말에 대하여 XRD 분석 및 원소 분석을 수행하여 그 결과를 도 3(B) 및 3(C)에 나타내었다.

[0055] 도 3(B) 및 3(C)로부터 알 수 있는 바와 같이, 폐 초경합금 슬러지의 산화분말에는 삼산화텅스텐(WO_3) 및 텅스텐산코발트($CoWO_4$)가 포함되어 있고, 기타 Si, Cr, Fe 등과 같은 불순물들이 여전히 다수 포함되어 있음을 알 수 있다.

[0056] 또한, 상기와 같은 방법으로 초경합금 스크랩을 산화시켜 부피 팽창을 유도하였다.

[0057] **(3) 기계·화학적 밀링 공정의 효과**

[0058] 기계적 밀링에 의한 기계·화학적 공정이 폐 초경합금 산화물의 용해에 미치는 효율성을 평가하기 위하여 교반 공정과 기계적 밀링 공정을 각각 수행하여 그 결과를 비교하였다.

[0059] 먼저, 상기 폐 초경합금 산화물에 수산화나트륨(NaOH) 용액을 첨가하고 상온, 40, 60, 80 ℃에서 각각 교반 공정을 수행하였다. 교반 후 1시간 및 4시간에 여과하여 잔여 분말 및 통과용액 분말의 XRD 분석을 수행하였다.

[0060] 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 1시간 교반 후 여과시의 잔여 분말(A) 및 4시간 교반 후 여과시의 잔여 분말(B)에서는 모든 온도에서 WO_3 및 $CoWO_4$이 포함되어 있어, W이 용해되지 않고 잔여 분말에 남아 있음을 확인할 수 있었다. 4시간 교반 후 여과시의 여과된 통과용액 분말(C)에서는 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)이 확인되어, 폐 초경합금 산화물에 포함되어 있는 텅스텐 중 일부만이 교반 공정에 의해 용해되었음을 알 수 있다.

[0061] 다음으로, 슬러지로부터 제조된 삼산화텅스텐(WO_3) 분말 30 g에 NaOH 20 g을 포함한 NaOH 수용액을 첨가하고 상온에서 각각 교반 공정과 밀링 공정을 4시간 동안 수행한 후에 용해되지 않고 남아 있는 잔여 분말량을 측정하였다. 밀링 공정은 볼밀(Ball-mill)을 사용하여 300 rpm으로 수행하였다. WO_3 30 g과 NaOH 20 g을 기준으로 잔

여 분말량 비율을 계산한 결과, 교반 공정에서는 8.14 g(16.28%)의 잔여 분말량을 얻었고, 밀링 공정에서는 1.67 g(3.34%)의 잔여 분말량을 얻어, 밀링 공정을 수행하는 경우에 잔여 분말량이 현저히 낮음을 알 수 있다.

[0062] 또한, 잔여 분말의 XRD 분석 결과를 도 5(A)에 나타내었다. 도 5(A)로부터 알 수 있는 바와 같이, 밀링 공정의 경우에는 잔여 분말에서 WO_3 및 $CoWO_4$가 검출되지 않았음에 비하여, 교반 공정의 경우에는 잔여 분말에서 WO_3 및 $CoWO_4$가 검출되어 용해되지 않은 텅스텐이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 또한, 밀링 공정 및 교반 공정을 수행하여 얻은 잔여 분말의 원소 분석 결과를 각각 도 5(B) 및 5(C)에 나타내었다. 도 5(B) 및 5(C)로부터 알 수 있는 바와 같이, 밀링 공정의 경우에는 잔여 분말에서 텅스텐 화합물이 검출되지 않았음에 비하여, 교반 공정의 경우에는 잔여 분말에서 텅스텐 화합물이 16.08 중량% 검출되었음을 확인할 수 있다.

[0064] 상기 결과로부터 밀링 공정으로 폐 초경합금 산화물을 용해시키는 경우에는 교반 공정으로 수행하는 경우에 비하여 우수한 용해 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0065] **(4) 폐 초경합금의 산화 여부 및 사용 용매가 용해 단계에 미치는 영향 평가**

[0066] 초경합금의 용해 단계에서 용매가 용해에 미치는 영향을 평가하기 위하여 메탄올, 에탄올, 과산화수소수, 물에서 300 rpm으로 4시간 동안 밀링 공정을 수행하였다. 또한, 산화시키지 않은 폐 초경합금 슬러지와 산화된 폐 초경합금 슬러지를 사용하여 각각의 공정을 수행하였고, 그로부터 얻은 생성물의 XRD 결과를 도 6에 나타내었다.

[0067] 도 6(A)으로부터 알 수 있는 바와 같이, 산화시키지 않은 폐 초경합금 슬러지를 사용하는 경우에는 에탄올 사용시 Na_2WO_4가 가장 효과적으로 생성되었으며, 산화된 폐 초경합금 슬러지을 사용하는 경우에는 모든 용매 사용시에 Na_2WO_4가 가장 효과적으로 생성되었다.

[0068] 에탄올을 사용하는 경우에는 산화되지 않은 초경합금 슬러지를 사용하는 경우에도 수용성 상인 Na_2WO_4 상을 형성하였으며, 밀링 공정을 통한 기계·화학적 공정이 초경 슬러지의 용해에 효과적임을 알 수 있었다.

[0069] **(5) 밀링 시간이 용해 단계에 미치는 영향 평가**

[0070] 폐 초경합금 산화물을 NaOH 수용액에서 10분, 1시간, 2시간, 4시간 및 12시간 동안 밀링한 후 얻은 잔여 분말 무게(g)를 도 7(A)에 나타냈다. 도 7(A)로부터 알 수 있는 바와 같이, 10분부터 잔여 분말 무게가 급속히 감소하기 시작하여, 1시간에도 잔여물 무게가 현저히 낮은 값을 나타냈으며, 4시간 이후에는 낮은 값을 유지하였다. 또한, 각 밀링 시간에 따른 잔여 분말의 XRD 결과(B), 4시간 후에는 WO_3 및 $CoWO_4$가 검출되지 않았고, 원소분석 결과(C)에서도 WO_3 및 $CoWO_4$가 검출되지 않았다. 밀링 시간에 따른 통과용액 분말의 XRD 결과(D), 통과용액에는 Na_2WO_4만이 존재하는 것을 확인하였다. 따라서, 잔여 분말에는 텅스텐이 존재하지 않는 반면, 통과 용액에는 텅스텐이 다량 존재함을 알 수 있었고, 기계적·화학적 밀링 반응 공정을 통하여 반응이 촉진되었음을 알 수 있다.

[0071] **(6) NaOH 혼합 비율이 용해 단계에 미치는 영향 평가**

[0072] NaOH 혼합 비율이 초경합금의 용해 단계에 미치는 영향을 하기와 같이 평가하였다. WO_3에 대하여 NaOH 80%, 100%, 150%을 사용하여 NaOH 수용액에서 4시간 동안 밀링한 후, NaOH 혼합 비율에 따른 잔여 분말 무게(g)를 도 8(A)에 나타냈다. NaOH 100% 사용시부터 잔여 분말의 무게가 매우 낮은 값을 유지하였으며, 잔여 분말의 XRD 결과(B)에서도 WO_3 및 $CoWO_4$가 검출되지 않았다. 또한, 얻어진 통과용액의 XRD 결과(D)에서도 NaOH 100% 사용시부터 Na_2WO_4가 효과적으로 용해되었음을 알 수 있다.

[0073] **(7) 물의 혼합량이 용해 단계에 미치는 영향 평가**

[0074] 용해 단계에서 사용하는 용매의 양이 초경합금의 용해에 미치는 영향을 평가하기 위하여 삼산화텅스텐(WO_3) 분말 30 g, NaOH 20 g을 사용하여 시험하였다. 증류수를 50 mL, 100 mL, 150 mL 및 200 mL을 각각 혼합하여 NaOH 수용액에서 4시간 동안 밀링한 후, 물의 혼합량에 따른 잔여 분말 무게(g)를 도 9(A)에 나타냈다. 도 9(A)로부터 알 수 있는 바와 같이, 물 150 mL 사용시부터 잔여 분말의 무게가 매우 낮은 값을 유지하였다. 또한, 물 50 mL 사용시에는 잔여 분말(B)의 XRD 결과(C)에서 텅스텐 화합물이 검출되었으나, 물 200 mL 사용시에는 잔여 분말

(D)의 XRD 결과(E)에서 텅스텐 화합물이 검출되지 않았다. 따라서, 물 200 mL 사용시에 텅스텐(W)이 수산화나트륨(NaOH)과 완전히 반응하여 용해된 것을 알 수 있다.

[0075] 기존 방법의 경우 통상 100g당 1리터의 용매가 사용되는 것에 비하여 용매의 사용량이 현저하게 감소하였다.

[0076] **(8) 통과용액 분말에서의 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4) 검출 확인**

[0077] 밀링 공정을 완료한 후 생성물을 여과하여 용해되지 않고 남아있는 불용성 물질을 제거하였다. 얻어진 통과용액을 분말화하여, 이의 주사전자현미경(SEM) 이미지, XRD 결과, 및 원소분석 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10의 (A), (B) 및 (C)에 나타난 바와 같이 얻어진 통과용액에서는 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)이 검출되었다.

[0078] **(9) 텅스텐산(H_2WO_4) 침전에 산 첨가량이 미치는 영향 평가**

[0079] 밀링 공정을 완료한 후 생성물을 여과하여 얻어진 통과용액에 35 %(w/w)의 염산(HCl) 수용액을 가하여 텅스텐산(H_2WO_4)을 침전시켰다. 염산을 첨가함에 따라 pH를 측정한 결과, pH 14.1, pH 8.2, pH 5, pH 2.6, 및 pH 1.6로 측정되었으며, 각 pH에서의 액의 성상을 도 11에 나타내었다. 도 11에 나타난 바와 같이, 산 첨가량이 증가할수록 침전량이 증가되는 것을 알 수 있다.

[0080] 또한, 각 pH에서 침전된 침전물의 무게를 측정하여 도 12(A)에 나타내었다. 도 12(A)에 나타난 바와 같이, 침전물은 pH 2.6에서부터 증가하기 시작하여 pH 0.6 이후에는 일정하게 유지되었다. 침전된 침전물(도 12(B) 참조)의 XRD 결과를 도 12(C)에 나타냈으며, 이로부터 침전물이 텅스텐산(H_2WO_4)임을 확인하였다. 또한, 침전물을 여과하여 얻은 여액 분말의 XRD 결과를 도 12(D)에 나타냈으며, H_2WO_4이 침전된 후의 남은 여액에는 NaCl이 존재함을 확인하였다.

[0081] 또한, 통과용액에 첨가하는 산의 농도에 따라 침전물 입자의 변화 여부를 알아보기 위하여, 35 %(w/w) 염산 또는 5%(w/w) 염산 첨가시의 차이를 비교하였다. 도 13에 나타난 바와 같이, 35% 염산 첨가시의 침전 양상(A)이 5% 염산 첨가시의 침전 양상(C)에 비하여 침전 반응이 급속히 진행되는 것으로 나타났다. 또한, 35% 염산 첨가시의 침전물(B)의 입자 평균 크기는 0.2 ㎛, 5% 염산 첨가시의 침전물(D)의 입자 평균 크기는 57 nm로 측정되어 pH가 낮아질수록 침전물의 입자 크기가 증가되었다.

[0082] **(10) 원심 분리법에 의한 침전물 분리 및 정화 공정**

[0083] 상기 얻어진 침전물을 원심분리 또는 여과 공정을 수행하여 분리하였다. 침전물을 분리하는 단계에서 원심분리 및 여과 공정을 반복하는 횟수에 따라 세척된 후 얻은 액의 pH 및 Na 농도를 측정하여 도 14에 나타내었다. 도 14에서 알 수 있는 바와 같이, 원심분리 및 여과 공정 모두에서 세척 횟수가 늘어남에 따라 세척된 후 얻은 액의 pH는 증가하여 산성도가 감소하고, 불순물인 Na 농도도 감소함을 확인하였다. 특히, 원심분리하는 경우에는 여과 공정에 비하여 세척 효과가 약간 증가하였으며, 이러한 경향은 원심 분리 공정이 여과 공정에 비하여 함수율이 낮은 것에 의한 효과로 추정된다.

[0084] **(11) 침전물의 열처리 후 삼산화텅스텐(WO_3) 검출 확인**

[0085] 상기에서 얻어진 침전물(도 15(A) 참조)을 물에 분산시켜 콜로이드 용액을 형성하였다. 형성된 콜로이드 용액을 노즐을 통하여 분사하고, 100 ~ 300 ℃의 열풍으로 건조하여 분말화하였다. 얻어진 분말을 750 ℃에서 2시간 동안 열처리하여 얻어진 물질의 성상 및 SEM 이미지를 각각 도 15(B) 및 15(C)에 나타내었다. 이 물질의 XRD 측정(도 15(D) 참조) 및 원소분석 결과(도 15(E) 참조), 얻어진 물질이 삼산화텅스텐(WO_3)임을 확인하였다.

[0086] 또한, 열처리 분위기에 따른 생성물의 특성을 파악하기 위하여, 침전물을 수소 가스(H_2) 및 공기중에서 각각 열중량분석(Thermo gravimetric analysis, TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 16에 나타내었으며, H_2WO_4는 300 ℃ 부근에서 분해가 되는 것을 알 수 있다. 또한, 350 ℃ 및 750 ℃에서 열처리하여 얻은 물질의 EM 이미지 및 XRD 결과를 도 17 및 18에 나타내었다. 도 16 내지 18에서 알 수 있는 바와 같이, 공기 중에서 열처리하여 얻은 물질은 삼산화텅스텐(WO_3)이며, H_2 분위기에서 열처리하여 얻은 물질은 텅스텐(W)임을 알 수 있다.

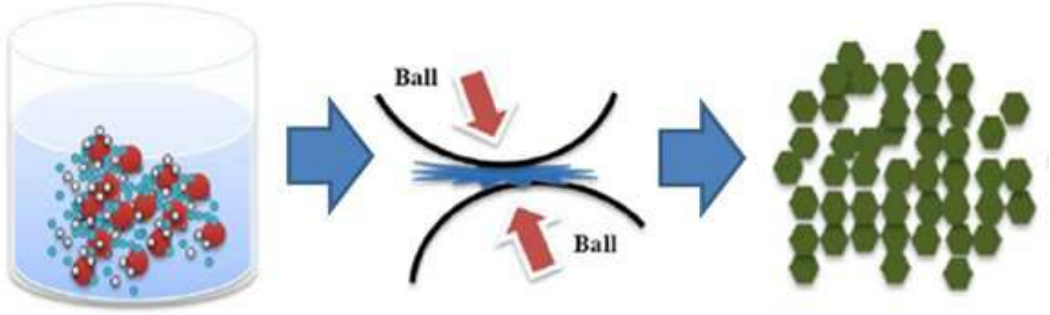
[0087] H_2WO_4로부터 직접 침탄하는 경우에는 W과 WO_3로부터 침탄하는 경우에 비하여 침탄 반응이 촉진되었으며, 이 결과 반응 후 완전한 텅스텐 탄화물(WC)을 얻을 수 있었다.

[0088] **(12) 텅스텐 화합물 검출 확인**

[0089] 상기에서 얻은 텅스텐산(H_2WO_4), 삼산화텅스텐(WO_3) 및 텅스텐(W)을 각각 카본블랙(carbon black)과 함께 900 ℃ 수소 분위기에서 6시간 동안 침탄하여 얻은 물질의 XRD 결과를 도 19(A), 19(B) 및 19(C)에 나타냈으며, 텅스텐산(H_2WO_4)의 침탄 결과물의 SEM 이미지를 도 19(D) 및 19(E)에 나타냈다. 도 19 (A) 내지 (E)로부터 알 수 있는 바와 같이, 텅스텐산(H_2WO_4), 삼산화텅스텐(WO_3) 및 텅스텐(W)의 침탄 결과 얻은 물질은 텅스텐카바이드(WC)임을 알 수 있다.

도면

도면1

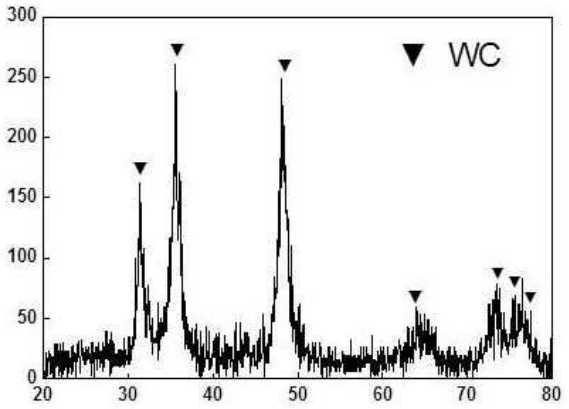


도면2

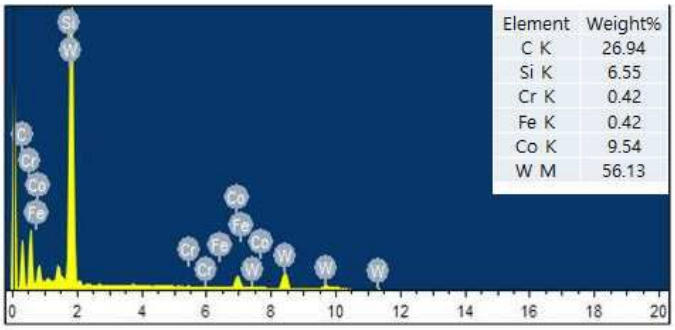
(A)



(B)


300
250
200
150
100
50
0
20
30
40
50
60
70
80
WC

(C)

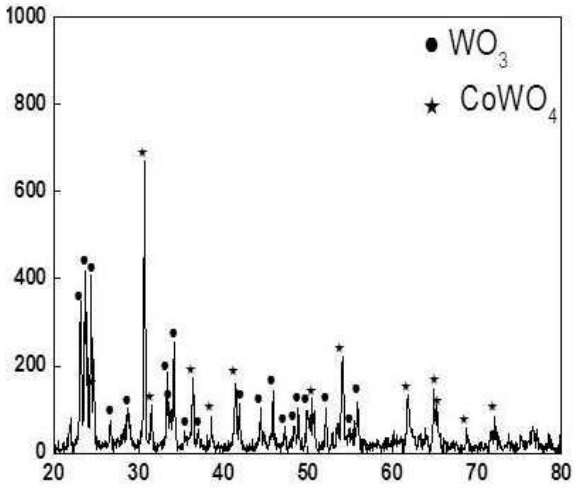

Element Weight%
C K 26.94
Si K 6.55
Cr K 0.42
Fe K 0.42
Co K 9.54
W M 56.13
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

도면3

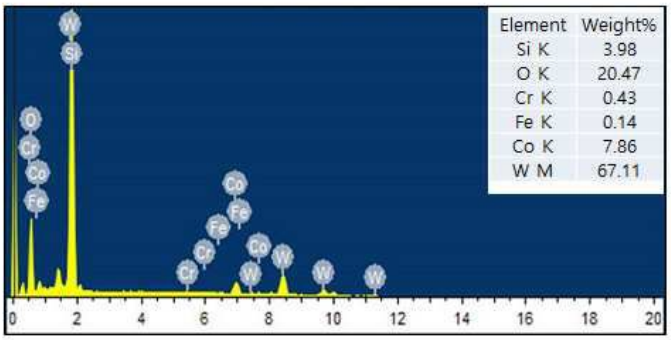
(A)



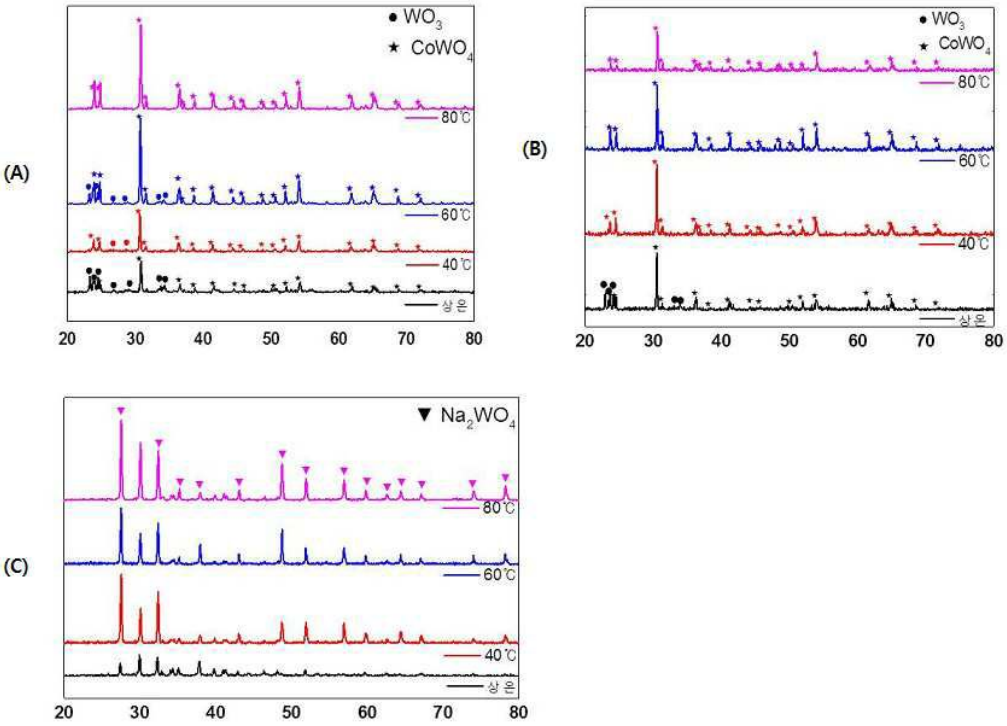
(B)


1000
800
600
400
200
0
20
30
40
50
60
70
80
● WO3
★ CoWO4

(C)

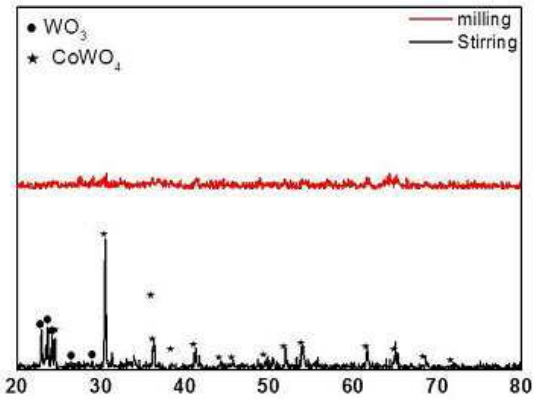

Element Weight%
Si K 3.98
O K 20.47
Cr K 0.43
Fe K 0.14
Co K 7.86
W M 67.11
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

도면4

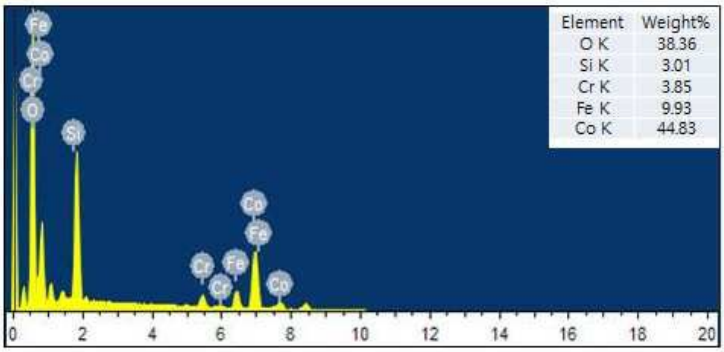

(A)
● WO3
★ CoWO4
80℃
60℃
40℃
상온
20 30 40 50 60 70 80
(B)
● WO3
★ CoWO4
80℃
60℃
40℃
상온
20 30 40 50 60 70 80
(C)
▼ Na2WO4
80℃
60℃
40℃
상온
20 30 40 50 60 70 80

도면5

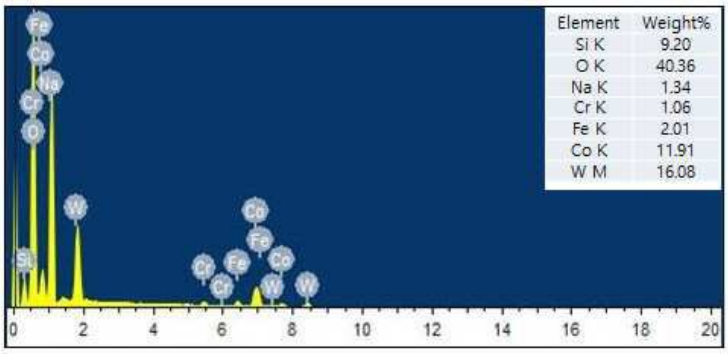
(A)


• WO3
★ CoWO4
milling
Stirring
20
30
40
50
60
70
80

(B)

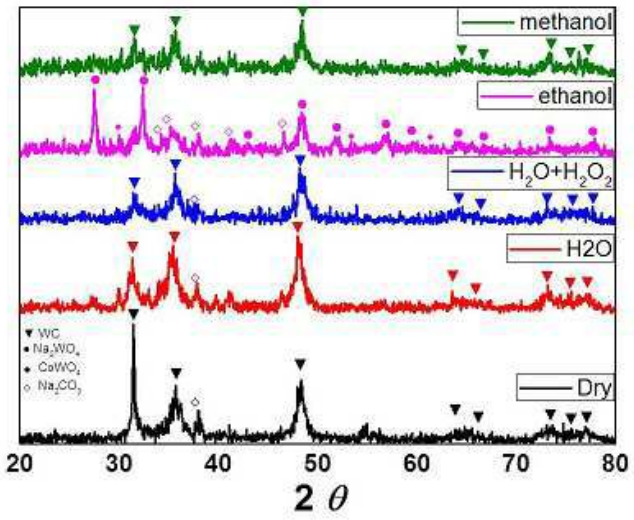

Element Weight%
O K 38.36
Si K 3.01
Cr K 3.85
Fe K 9.93
Co K 44.83
Fe
Co
Cr
O
Si
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

(C)

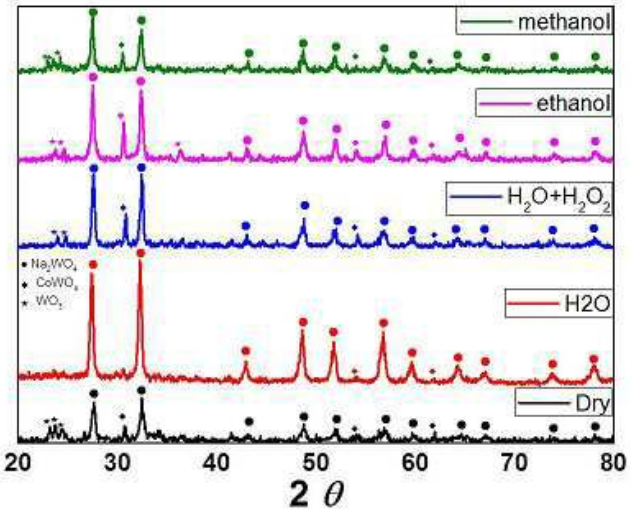

Element Weight%
Si K 9.20
O K 40.36
Na K 1.34
Cr K 1.06
Fe K 2.01
Co K 11.91
W M 16.08
Fe
Co
Na
Cr
O
W
Si
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

도면6

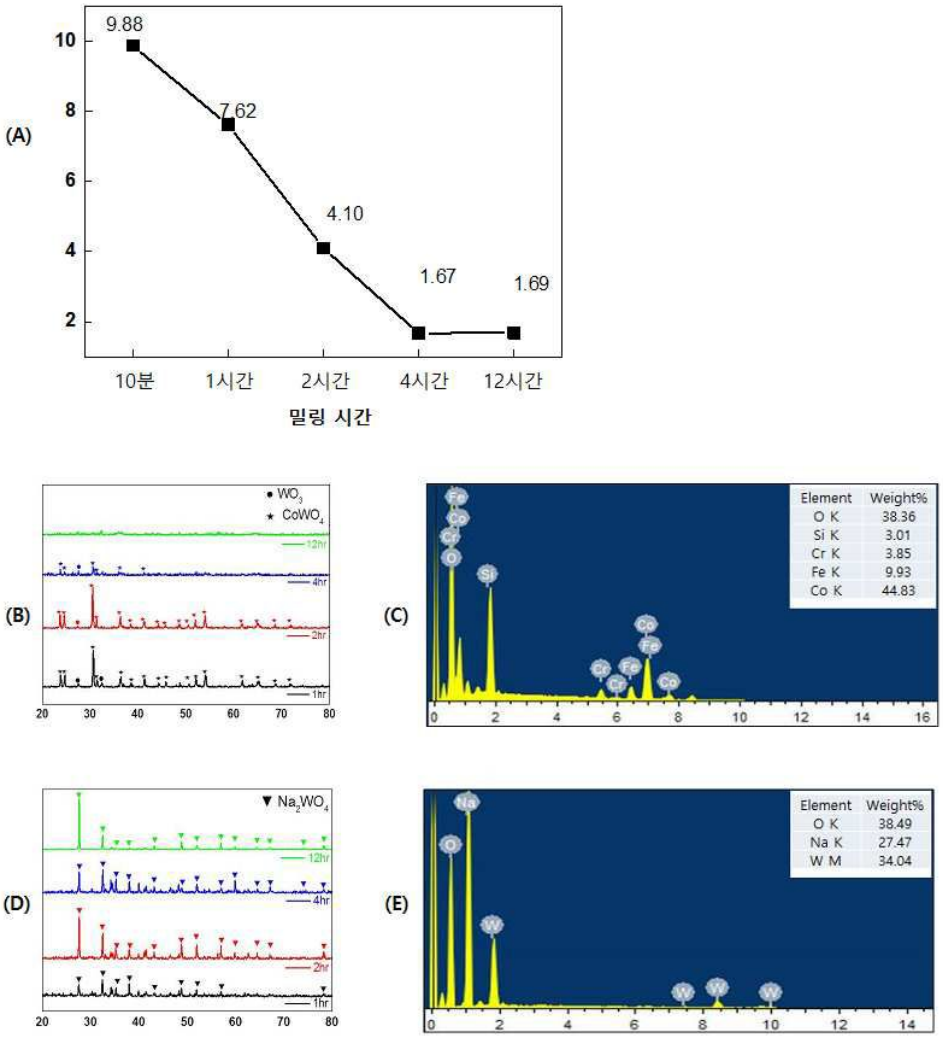
(A)


methanol
ethanol
$H_2O+H_2O_2$
H2O
Dry
▼ WC
● Na_2WO_4
◆ $CoWO_4$
◇ Na_2CO_3
20
30
40
50
60
70
80
2 θ

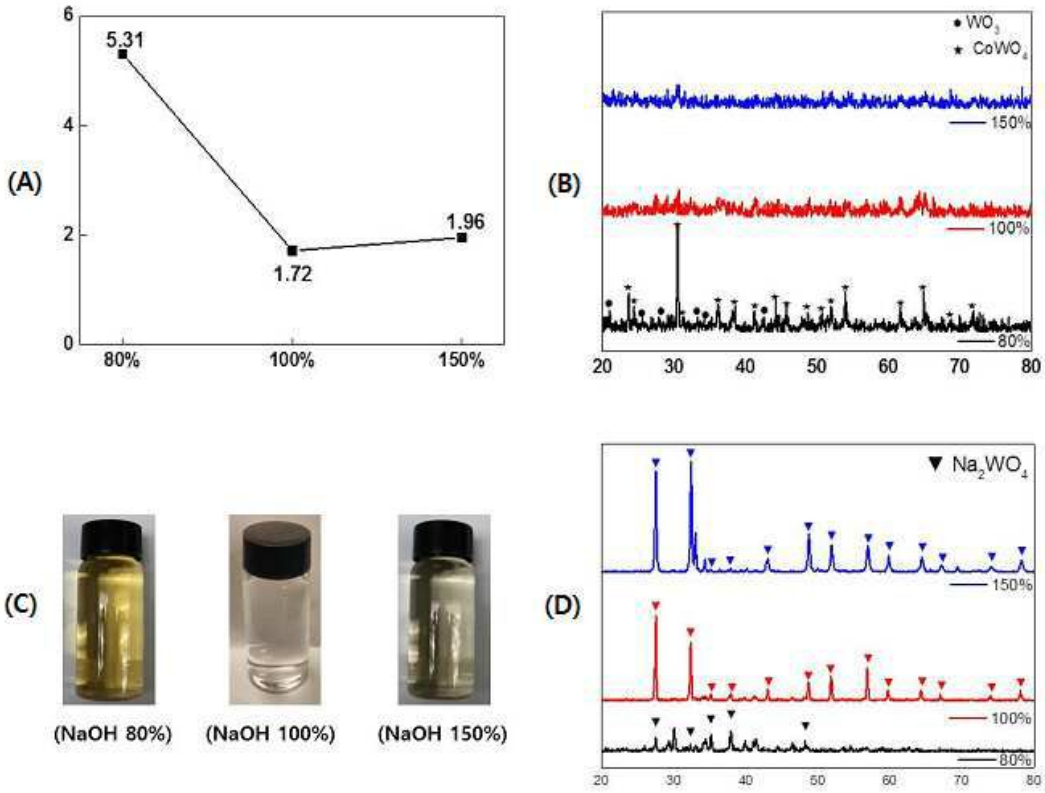
(B)


methanol
ethanol
$H_2O+H_2O_2$
H2O
Dry
● Na_2WO_4
◆ $CoWO_4$
★ WO_2
20
30
40
50
60
70
80
2 θ

도면7

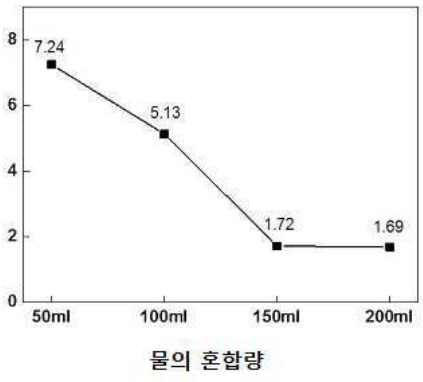

(A)
9.88
7.62
4.10
1.67
1.69
10분
1시간
2시간
4시간
12시간
밀링 시간
(B)
(C)
Element Weight%
O K 38.36
Si K 3.01
Cr K 3.85
Fe K 9.93
Co K 44.83
(D)
(E)
Element Weight%
O K 38.49
Na K 27.47
W M 34.04

도면8


(A)
6
4
2
0
5.31
1.72
1.96
80%
100%
150%
(B)
• WO3
★ CoWO4
150%
100%
80%
20
30
40
50
60
70
80
(C)
(NaOH 80%)
(NaOH 100%)
(NaOH 150%)
(D)
▼ Na2WO4
150%
100%
80%
20
30
40
50
60
70
80

도면9

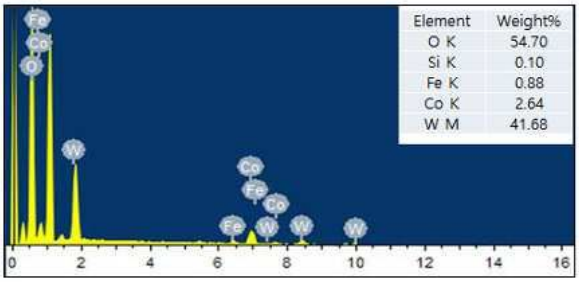
(A)


8
6
4
2
0
7.24
5.13
1.72
1.69
50ml
100ml
150ml
200ml
물의 혼합량

(B)



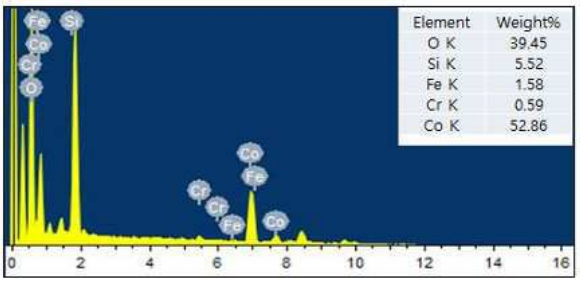
(C)


Element Weight%
O K 54.70
Si K 0.10
Fe K 0.88
Co K 2.64
W M 41.68
Fe
Co
O
W
Co
Fe
Co
Fe
W
W
0 2 4 6 8 10 12 14 16

(D)

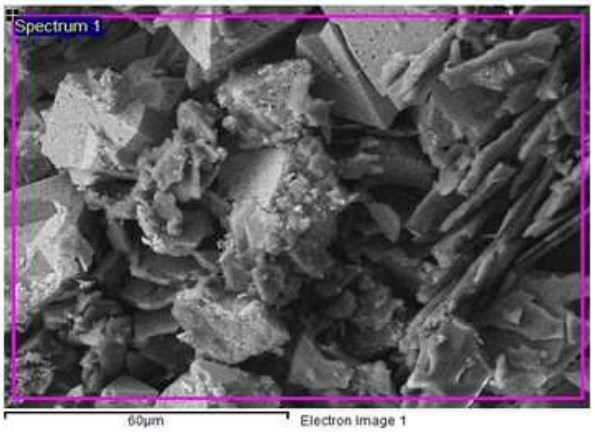


(E)

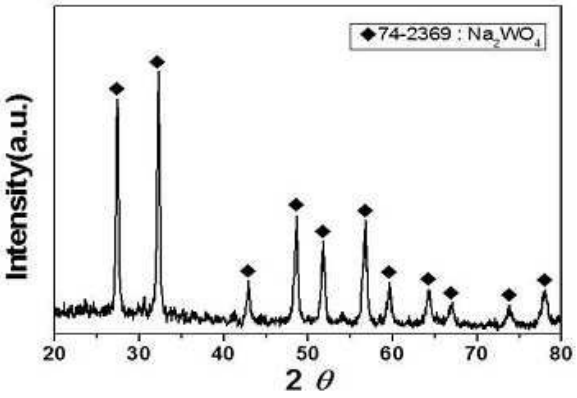

Element Weight%
O K 39.45
Si K 5.52
Fe K 1.58
Cr K 0.59
Co K 52.86
Fe
Si
Co
Cr
O
Co
Fe
Cr
Cr
Fe
Co
0 2 4 6 8 10 12 14 16

도면10

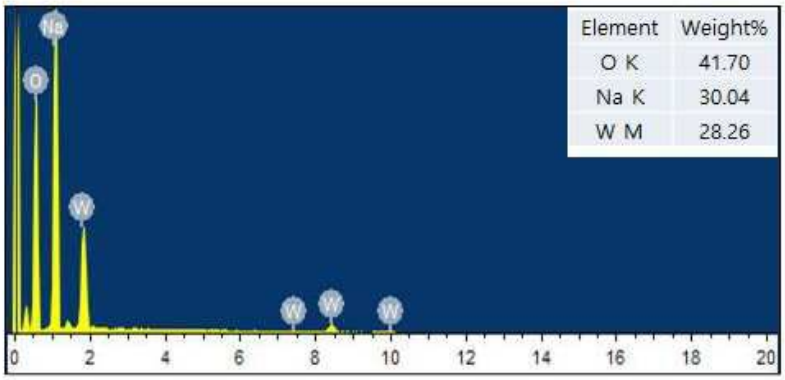
(A)


Spectrum 1
60μm
Electron Image 1

(B)

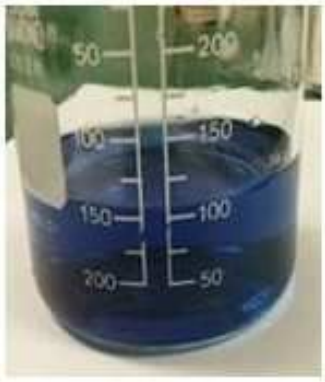

◆74-2369 : Na2WO4
Intensity(a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 θ

(C)


Element Weight%
O K 41.70
Na K 30.04
W M 28.26
Na
O
W
W
W
W
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

도면11

(A)



(B)



(C)



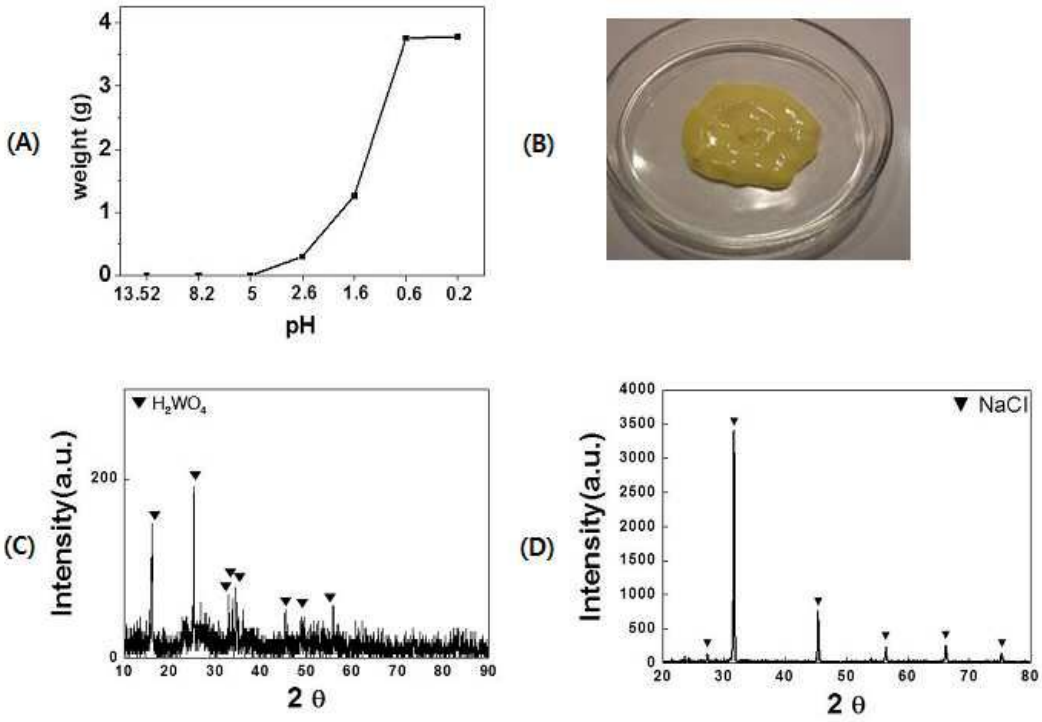
(D)



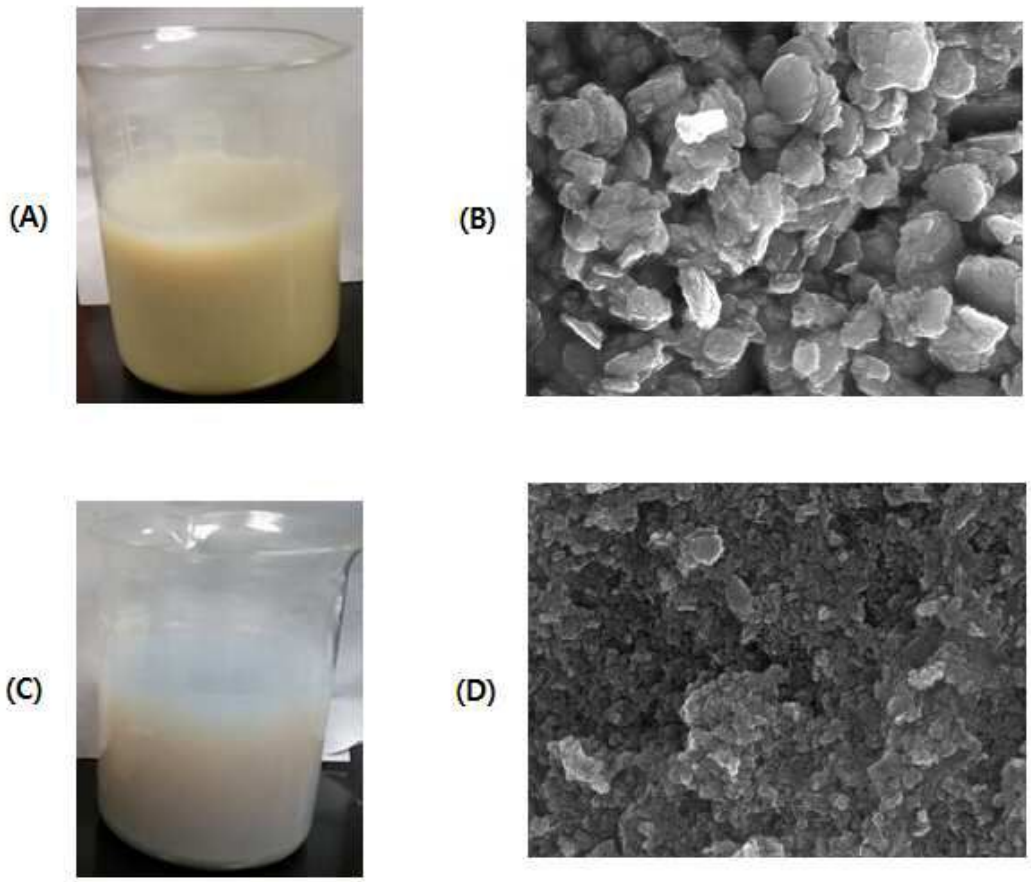
(E)



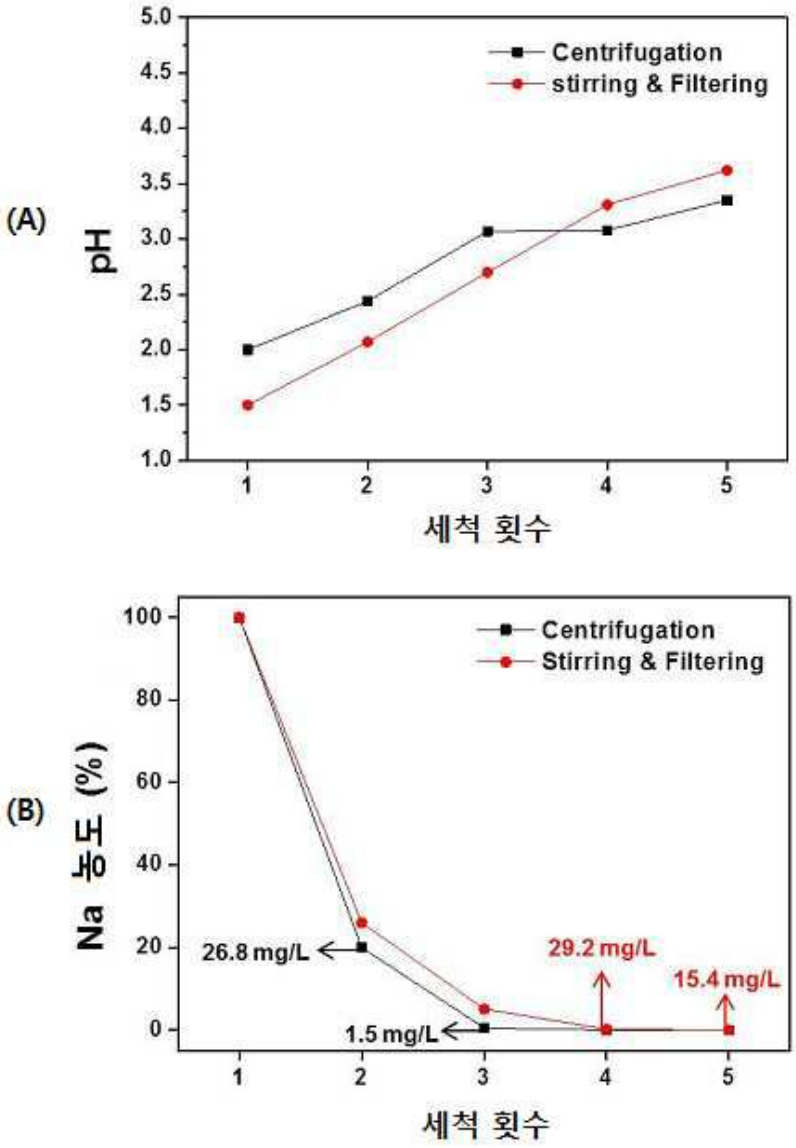
도면12


(A)
weight (g)
pH
13.52
8.2
5
2.6
1.6
0.6
0.2
(B)
(C)
Intensity(a.u.)
▼ H_2WO_4
2 θ
(D)
Intensity(a.u.)
▼ NaCl
2 θ

도면13


(A)
(B)
(C)
(D)

도면14

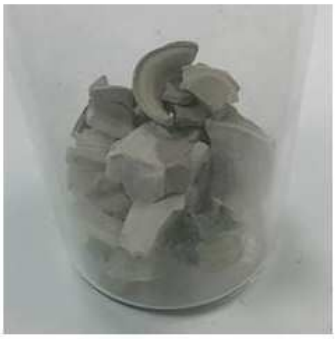

(A)
pH
Centrifugation
stirring & Filtering
세척 횟수
(B)
Na 농도 (%)
Centrifugation
Stirring & Filtering
26.8 mg/L
1.5 mg/L
29.2 mg/L
15.4 mg/L
세척 횟수

도면15

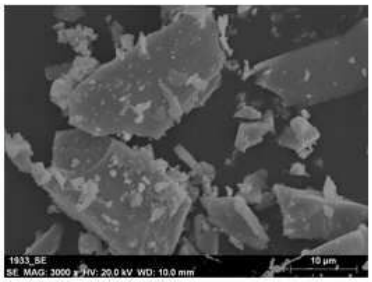
(A)



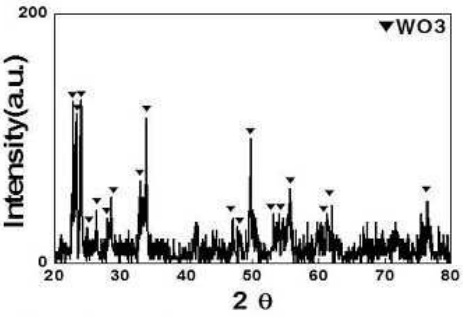
(B)



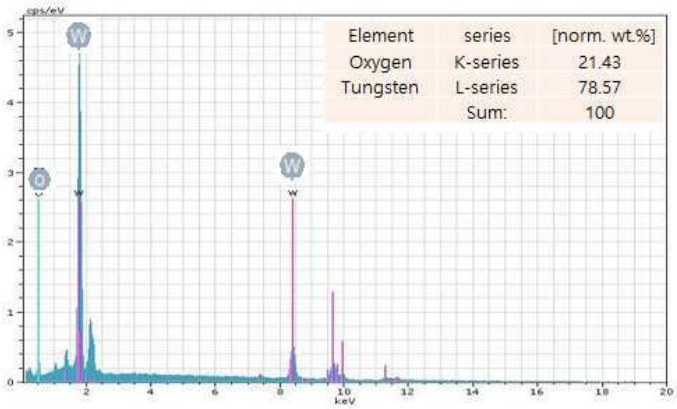
(C)



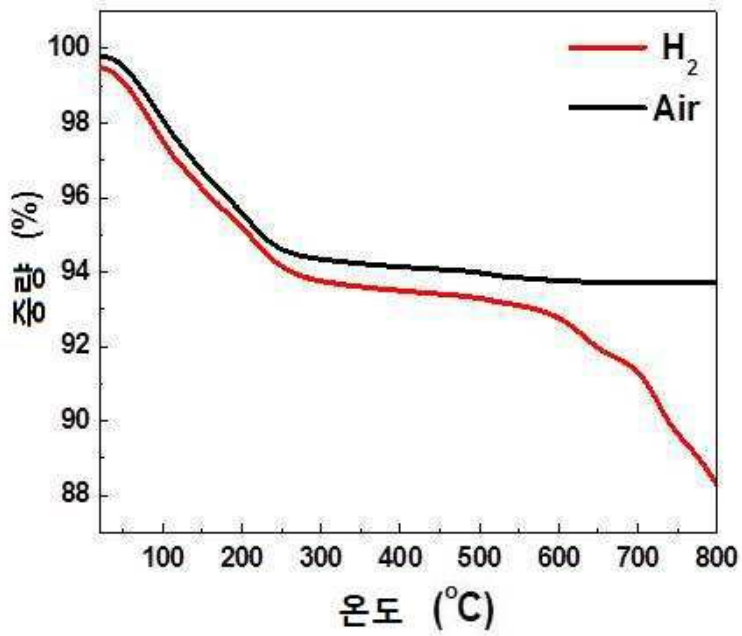
(D)


200
▼WO3
Intensity(a.u.)
0
20
30
40
50
60
70
80
2 θ

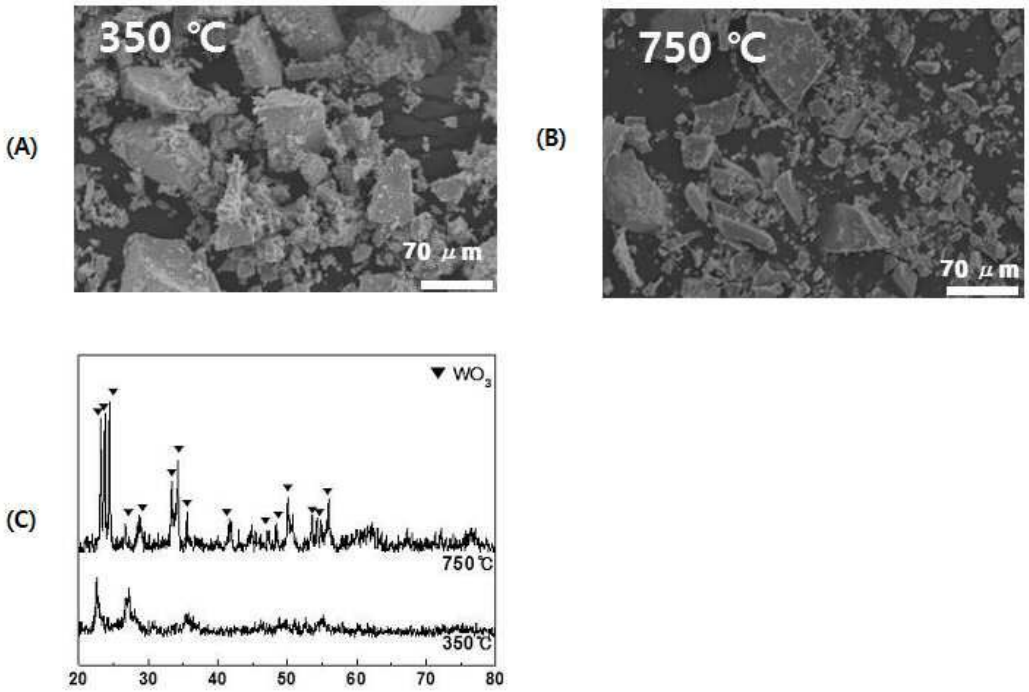
(E)


cps/eV
Element series [norm. wt.%]
Oxygen K-series 21.43
Tungsten L-series 78.57
Sum: 100
keV

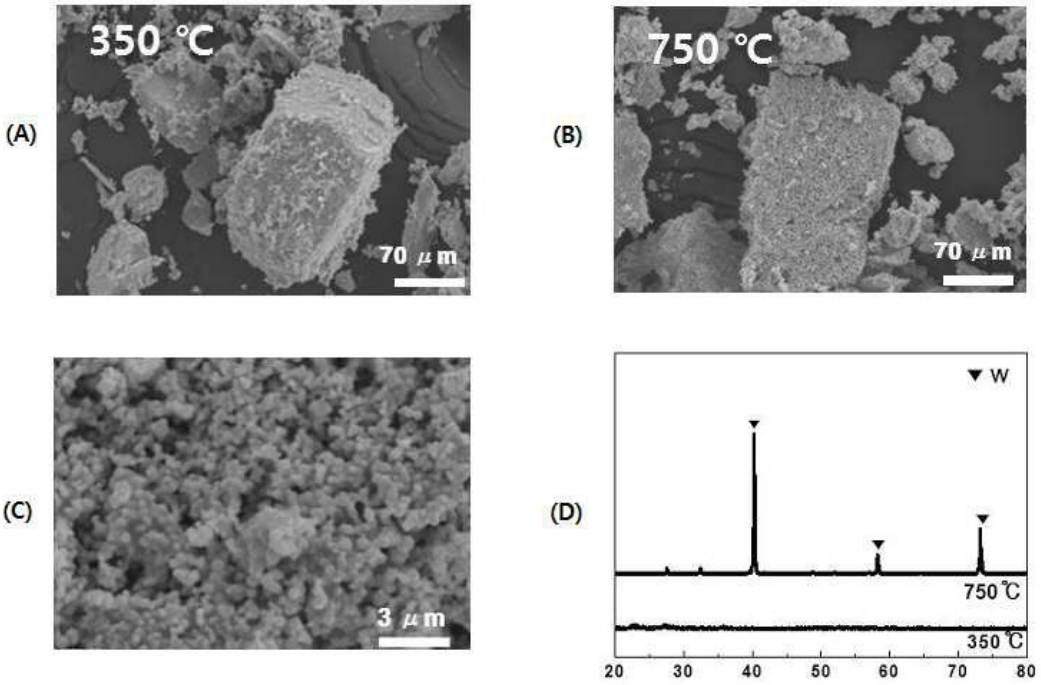
도면16


H2
Air
100
98
96
94
92
90
88
무게 (%)
100
200
300
400
500
600
700
800
온도 (°C)

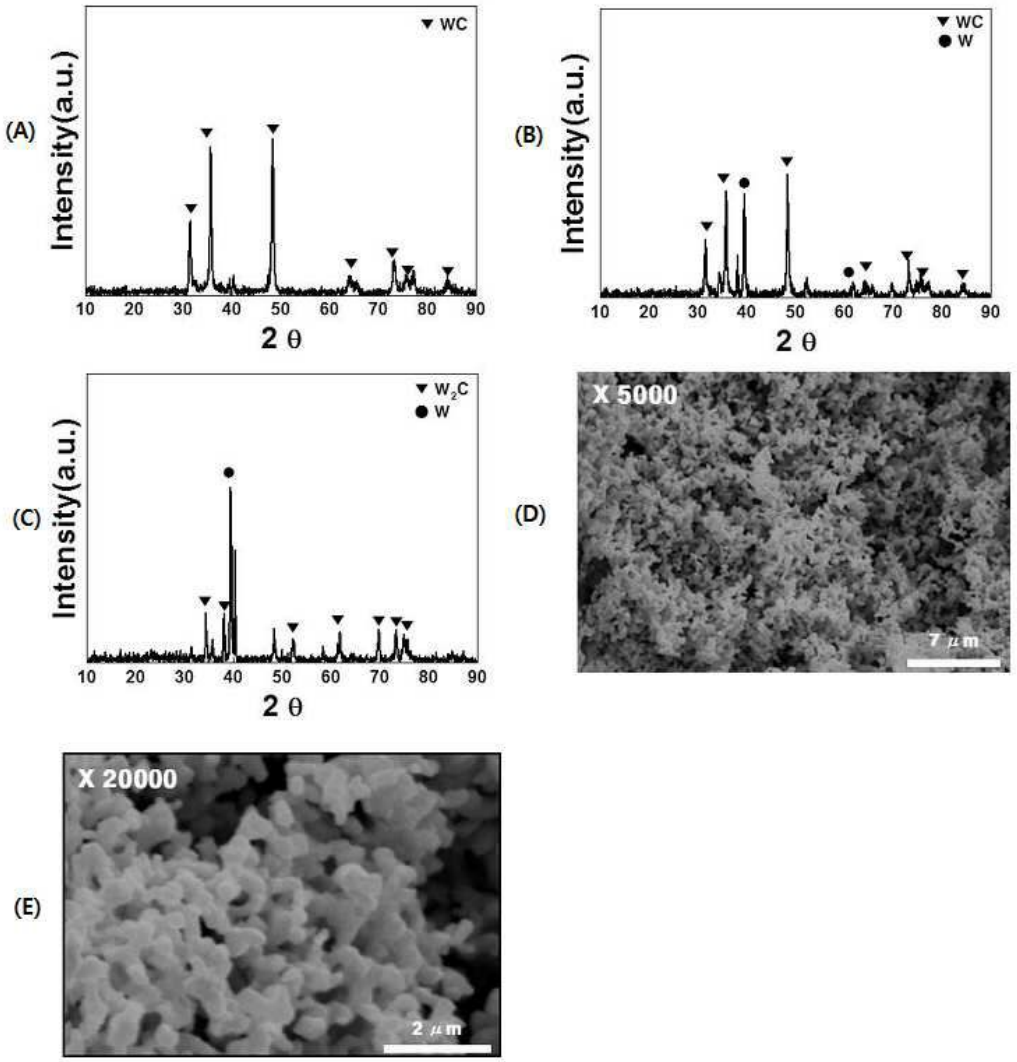
도면17


(A)
350 °C
70 μm
(B)
750 °C
70 μm
(C)
▼ WO3
750℃
350℃
20
30
40
50
60
70
80

도면18



도면19


(A)
Intensity(a.u.)
▼ WC
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2 θ
(B)
Intensity(a.u.)
▼ WC
● W
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2 θ
(C)
Intensity(a.u.)
▼ W2C
● W
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2 θ
(D)
X 5000
7 μm
(E)
X 20000
2 μm