

## 회중석의 염소화 생성물로부터 고순도 $WO_3$ 의 합성

엄 명 현\* · 박 용 성 · 이 철 태

\*천안공업전문대학 공업화학과  
단국대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 7월 23일 접수, 1993년 8월 18일 채택)

### Synthesis of High Purity Tungsten Oxide with Tungsten Chloride from the Chlorination of Scheelite

Myeong-Heon Um\*, Young-Seong Park, and Chul-Tae Lee

\*Dept. of Ind. Chem., Cheon An Nat'l Junior Tech. College, Cheonan 275-1, Korea

Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received July 23, 1993, Accepted August 18, 1993)

**요 약 :** 본 연구는 유동층 반응기에서 회중석의 염소화 생성물인 텅스텐염화물로부터 고순도 tungsten oxide를 합성하기 위해 수행하였다. 텅스텐염화물은 용해시작 불과 1분 이내에 거의 완전히  $H_2O_2$  용액에서 용해되었으며 적정용해조건은,  $H_2O_2$ 의 농도 0.5%, 용해온도 15°C, 텅스텐 염화물 0.5g에 대한  $H_2O_2$ 용액의 양은 30ml이었다. 이 조건하에서 얻어진 용해 생성물로부터 제조되어진 텅스텐 산화물은 순도 99.53%의  $WO_3$ 였다.

**Abstract:** In this study we developed the synthesis of high purity tungsten oxide from tungsten chlorides obtained by the chlorination of scheelite in a fluidized bed reactor. Within a minute of dissolution time, tungsten chlorides were almost dissolved in  $H_2O_2$  solution. The proper dissolution conditions for the tungsten chlorides were as follows;  $H_2O_2$  concentration 0.5%, dissolution temperature 15°C and  $H_2O_2$  amount to 0.5g tungsten chlorides 30ml. Under above conditions, the tungsten oxide prepared from dissolved product was identified as  $WO_3$  and the purity of  $WO_3$  was 99.53%.

### 1. 서 론

금속 tungsten 특히 고순도 tungsten은 이들이 갖는 물리화학적 특성으로 인하여 현대의 첨단과학 및 기술개발에 따라 그 수요는 날로 증가되고 있으며 이로 인해 고순도 금속 tungsten의 제조는 많은 연구자의 각별한 관심의 대상이 되고 있다[1-3]. 고순도 tungsten을 제조하기까지는 많은 정제공정을 비롯한 처리공정이 요구되나 일단 고순도의  $WO_3$ 가 제조되어야 하며 이 고순도의  $WO_3$ 를 수소환원함으로써

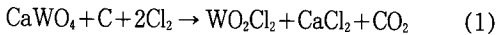
일차적으로 얻어진다. 이후 고순도를 위한 zone refining 공정 등의 불순물 처리공정이 최종적으로 필요하게 된다. 그러므로 현재의 과학기술로서 고순도의 tungsten을 제조하기 위해서는 무엇보다도 고순도  $WO_3$ 의 제조가 그 일차적인 선결문제인 것이다. 실제  $WO_3$ 는 고순도 금속 tungsten뿐만 아니라 상용 tungsten의 제조에서도 마찬가지로 금속 tungsten의 제조 원료이다. 그러므로 이  $WO_3$ 를 제조하기 위한 기존의 공정[4-6]들은 tungsten 함유광물로부터 APT(Ammonium paratungstate)를 제조하는 방법을 사

용하는 것이 그 주된 공정이다. 그러나 이 공정들은 용매추출 등의 여러 가지 복잡한 공정을 거쳐야 하는 공정의 복잡성이 가장 큰 문제인 것이다. 그러므로 tungsten 함유광물로부터 tungsten 성분의 추출을 비롯하여 WO<sub>3</sub>에 이르기까지 보다 간단한 공정의 개발은 많은 연구자의 관심의 대상이며 이에 따라 여러 가지 공정[7, 8]도 제안된 바 있다. 저자들도 이러한 일련의 연구와 관련하여 tungsten 함유광물을 염소화시키고 그 염소화 생성물을 분리·정제 후 이 염소화 생성물로부터 고순도의 WO<sub>3</sub>를 제조할 수 있는 방안을 고려하게 되었으며 이미 tungsten 함유광물인 scheelite를 대상으로 염소화 공정을 조사[9]하였으며 이의 공업화를 위한 기초연구로서 염소화를 유동층에서 실시하여 그 반응공정의 연구[10]를 수행한 바 있다. 따라서 본 연구는 전보[9, 10]의 계속 연구로서 회중석정광의 염소화반응에서 생성된 반응 생성물에서 고순도 tungsten oxide을 제조하기 위해 염소화 반응 생성물인 tungsten 염화물을 출발 시료 물질로 선정하여 이들 물질들의 화학분석, X-선 회절분석, 입자크기 및 열분석 등을 통해 고순도 tungsten oxide를 제조할 수 있는 방안의 기초자료를 얻고자 한다.

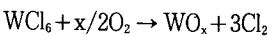
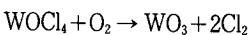
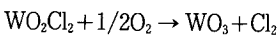
## 2. WO<sub>3</sub>의 제조에 대한 접근 방법

회중석정광의 염소화를 통한 고순도 WO<sub>3</sub>의 제조 공정 원리는 다음과 같다.

먼저, 탄소 환원제 존재 하에서 산화광물인 회중석정광의 염소화 반응에서 가능한 주반응들은 다음과 같으며, 이들 (1), (2), (3)의 반응을 통해 텅스텐 염화물인



WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, WOCl<sub>4</sub> 및 WCl<sub>6</sub> 등의 염소화 생성물을 얻고 이들은 다음 반응과 같이 직접



산소와 반응시키는 기상 산화법으로 WO<sub>3</sub>를 제조할 수 있을 것이다. 그러나 원료광물인 회중석 정광

에는 여러 가지 종류의 불순물이 함유되어 있으므로 W성분의 염소화시 다른 불순물도 함께 염소화되어지므로 순도 높은 WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, WOCl<sub>4</sub>, WCl<sub>6</sub>를 얻는다는 것은 불가능하다. 그러므로 염소화 생성물의 기상반응을 통해 직접 고순도의 WO<sub>3</sub>를 제조함은 불가능하므로 습식방법을 통한 방법이 선택되어야 할 것이다. 따라서 이 방법을 선택하는 경우 일차적으로 고상의 염소화 생성물을 용해시킬 수 있는 용매의 설정이 문제될 것이며 이후 염소화 생성물 용액으로부터 불순물의 분리과정이 뒤따르게 된다. 일반적으로 회중석 광물을 산·염 등으로 처리하여 텅스텐산(WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) 또는 APT[Ammonium paratungstate; 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·12WO<sub>3</sub>]와 같은 중간화합물로 만든 후 이들을 물에 대한 용해도가 큰 AMT[Ammonium metatungstate; (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O]로 변환시켜 이온교환수지법이나 용매추출법에 의해 불순물을 제거하는 공정을 채택하고 있다. 그러나 본 연구에서는 전보[10]인 유동층 염소화 공정에서 얻어진 염소화 생성물을 원료시료로 사용하여 특정용매에 용해시킨 후 얻어진 텅스텐산을 증발·건고 및 강열과정을 거쳐 고순도의 WO<sub>3</sub>를 제조하고자 한다.

## 3. 시료 및 실험

본 실험에 사용한 시료는 전보[10]에서 얻어졌던 염소화 반응생성물을 그 출발시료로 선정하였으며, 습식 방법에 따른 W 성분의 용해율을 측정하기 위한 실험 장치도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같으며 텅스텐 성분의 용해율(%)은 다음과 같이 정하였으며, 또한 용액중의 W 성분의 양은 cinchonine을 이용한 중량법으로 정하였다.

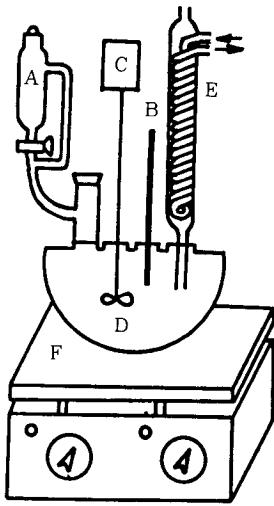
W 성분의 용해율(%)

$$= \frac{\text{용액중 W의 양}}{\text{염소화 생성물 중의 W의 양}} \times 100$$

## 4. 결과 및 고찰

### 4. 1. 염소화 반응생성물의 물성

회중석정광을 Cl<sub>2</sub>가스에 의해 염소화시켜 얻어진 염소화 생성물 즉, tungsten 염화물로부터 고순도의 tungsten 산화물을 제조하기 위해서는 먼저 tungsten 염화물의 물성에 대한 자료가 필요하다. 특히,



A. Dropping funnel                      D. Stirrer  
 B. Thermometer                        E. Reflux condenser  
 C. Motor                                    F. Hot plate

Fig. 1. Apparatus for the leaching of W-component from tungsten chlorides.

습식의 방법으로 tungsten oxide를 제조하기 위해서는 이에 대한 용해성 및 특정 용매에 대한 용해도 자료는 반드시 필요하다. 그러나 현재까지 이 분야에 대한 자료는 전무한 상태로 이에 대한 모든 자료는 본 연구과정에서 새롭게 진행되어야만 하였으며 이를 위해 먼저 염소화 생성물의 화학분석, 입자크기 및 열분석 등의 기초자료를 얻고자 하였다.

4. 1. 1. 반응생성물의 화학분석

반응생성물의 형태는 전보[9, 10]에서 조사된 바와 같이 탄소환원제의 사용량과 반응온도에 따라서 각각 달라짐을 알 수 있었으나 유동층 반응기를 사용한 전보[10]의 경우에는 뚜렷한 색상변화는 확인하기가 어려웠음을 지적한 바 있다. 본 연구에서의 고순도 tungsten oxide의 제조는 공정의 실용화 측면에 중점을 두고 있으므로 유동층반응기를 이용한 전보[10]에서 얻어졌던 염소화 생성물을 본 연구의 출발시료로 설정하였으며 다음의 Table 1은 유동층 반응기에서 탄소의 무게비 0.2, 반응온도 750℃, Cl<sub>2</sub> 가스의 유속 13.16cm/sec의 조건 하에서 제조된 염소화 생성물을 ICP로 분석한 화학분석치이다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 염소화 생성물 중 W

Table 1. Chemical Analysis of Products(by IFP)

Comp.	W	Ca	Mo	Cu	As	Pb
%	69.27	0.399	2.11	0.007	0.008	0.08
Comp.	Bi	Mn	Zn	Fe	Si	
%	0.008	0.021	0.014	0.36	-	

성분의 함량은 69.27%로서 원시료 중의 w함량 60.12%에 비해 그 품위가 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 Ca성분의 함량은 원시료 중의 함량이 14.06%인데 비하여 0.4%로서 거의 염소화과정에서 97% 이상 분리·제거되었음을 알 수 있다. 그러므로 이 Ca를 기준으로 하는 각 원소별로 본 실험에 사용된 염소화 생성물 중의 불순물의 양은 3.07%이며 이 불순물이 염화물 및 산화물로 존재되어 있는 경우 그 양은 더 클 것이며 이와 같은 불순물들은 고순도 tungsten oxide의 제조를 위해서는 반드시 분리·제거되어야 할 물질이다.

4. 1. 2. 반응 생성물의 입도분포

Fig. 2는 본 실험에 사용될 시료입자의 크기를 조사하기 위해 Malvern 3600 EC(영국 M사)입자분석기를 사용하여 얻어진 입도분포를 나타낸 것으로 이의 결과에 따라 계산되는 시료의 평균입경은 약 13.63 $\mu$ m이다.

4. 1. 3. 시료의 안정성

Fig. 3은 전보[10]에서 얻어졌던 염소화 생성물을 공기중에 방치한 상태로 일주일 경과 후 3.8mg을 분취하여 승온율 10℃조건에서 DTA 및 TGA 를 시행

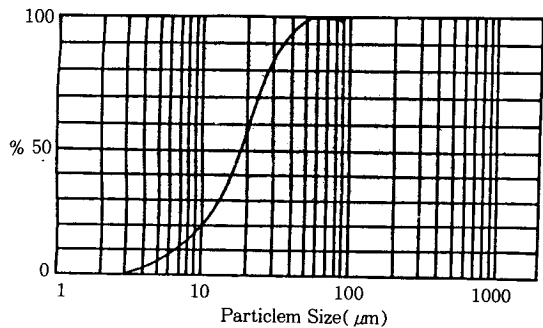


Fig. 2. Partice size analysis of the product from the chlorination of scheelite in a fluidized bed reactor.

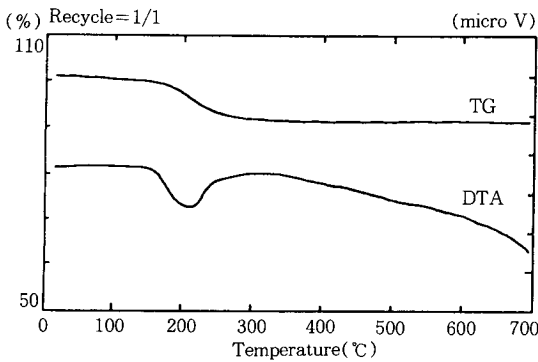


Fig. 3. TG-DTA diagram of the product from the chlorination of scheelite in a fluidized bed reactor.

한 결과이다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 160~200°C에서 TGA curve의 중량변화가 나타나며 DTA의 curve는 205.9°C에서 약간의 흡열 peak가 나타나고 있으나 커다란 변화를 보이고 있지는 않다. 이러한 결과는 얻어진 염소화 생성물을 곧장 가열하는 경우 기화되어 버리는 현상과는 전혀 다른 현상으로 이것은 대기중에서 tungsten 염화물의 불안정성을 나타내는 것으로 일단 방치된 이러한 tungsten 염화물은 열적으로 안정한 상태가 됨을 의미하는 것이다.

4. 1. 4. 시료의 용해성

염소화 생성물로부터 습식방법에 의해 고순도의 WO<sub>3</sub>를 제조하기 위한 첫째 관건은 고상의 염소화 생성물을 어떤 용매에 녹여서 액상의 형태로 만들어야 하는 것이다. 이에 따라 Table 2는 시료물질인 염소화 생성물을 녹일 수 있는 용매를 결정하기 위해 600~800°C 범위의 여러 반응온도 조건에서 생성된 염화물들을 용매로 물, 질산, 35%염산, 98.5% 황산, 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>를 선정하여 15°C의 조건 하에서 이들 용매에 녹는 상태를 확인하였다.

Table 2에 나타난 바와 같이 염소화 반응온도를 달리한 조건에서 얻어진 어떠한 형태의 염화물이든지 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 제외한 조사된 어느 용매에서도 그 용해도는 매우 저조하거나 거의 녹지 않았다. 실제 이 염소화 생성물중에는 WCl<sub>6</sub> 형태의 생성물이 있다고 여겨지며 이들은 물과 같은 다른 용매에도 용해되는 것으로 보고[11]되고 있으나 본 염소화 생성물은 거의 용해되지 않았다.

Table 2. Solubility Test of Chlorination Products Obtained at Various Temperatures

Solvent Products	CS <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
A(600)	insoluble	insoluble	slight sol.	insoluble	soluble
B(700)	insoluble	insoluble	slight sol.	insoluble	soluble
C(800)	insoluble	insoluble	slight sol.	insoluble	soluble
D(900)	insoluble	insoluble	slight sol.	insoluble	soluble
E(1000)	insoluble	insoluble	slight sol.	insoluble	soluble

4. 2. 시료 물질의 용해율 결정

앞서 4.1의 시료물질에 대한 기초자료에 따라 염소화 생성물은 조사된 여러 가지 용매 중 유일하게 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 용해되어짐을 확인할 수 있었다. 그러나 이 경우 용해과정 중 목적성분인 W성분이 녹아들어가는 것과 아울러 미량 존재하는 불순물도 함께 녹아들어갈 수 있을 것으로 사료되며, 본 절에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용해성분 중 목적성분인 W 성분을 기준으로 화학적인 방법으로 그 용해과정을 조사하고자 하였다.

4. 2. 1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 W 성분의 용해율에 미치는 영향

본 실험에서는 앞서 사용된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 15~35% 농도의 것으로 이 정도의 농도에는 충분히 녹는 것으로 보아 가능한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 낮추어가며 그 용해율을 조사하였다. Fig. 4는 그 결과로서 이는 시료의 양 0.5g을 기준으로 전체 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액 30ml, 용액의 온도는 15°C(실온상태의 그대로임)의 조건하에서 용해시간 10min 동안 W성분만의 용해율을 조사한 것이다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 전혀 존재하지 않는 순수한 물에서 염소화 생성물인 시료는 전혀 용해되지 않음을 확인할 수 있었다. 더욱이 이러한 조건을 확인하기 위해 72시간, 240시간 동안 방치한 후 용해여부를 조사하였으나 W성분의 용해는 전혀 이루어지지 않음도 확인하였다. 그러나 0.1%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액만 되더라도 20.23%의 W성분이 용해되었고 0.5%에서는 거의 90% 이상 용해되었으며 그 이상의 10% 농도에서는 일정한 용해율을 보여주었다. 그러므로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 시료인 염소화 생성물의 용매로 한다고 하더라도 용매의 사용으로 인한 비용은 전혀 문제되지 않을 것으로 보인다.

4. 2. 2. 용해온도 및 시간의 영향

앞서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 영향을 조사하는 경우 용해온도를 15°C에서 시행하였으므로 용해를 위한 가온조작

은 필요치 않을 것으로 보인다. 그러나 온도가 용해율에 미칠 수 있는 영향을 조사해 볼 필요는 있다. Fig. 5는 용해율을 앞서 15°C 외에 25°C, 35°C로 가

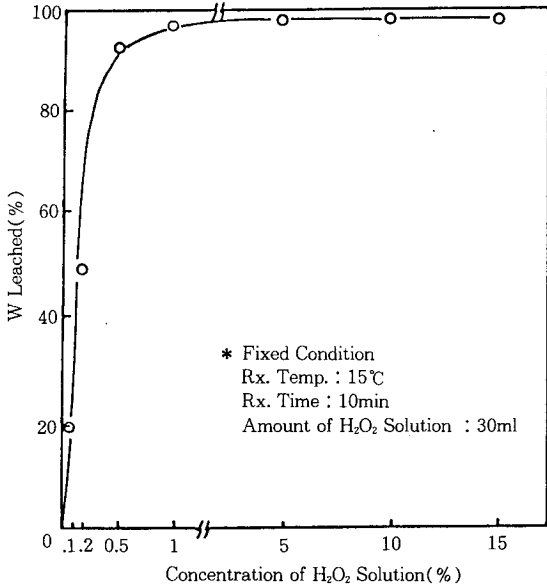


Fig. 4. Effect of concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution on the leaching of chlorinated products.

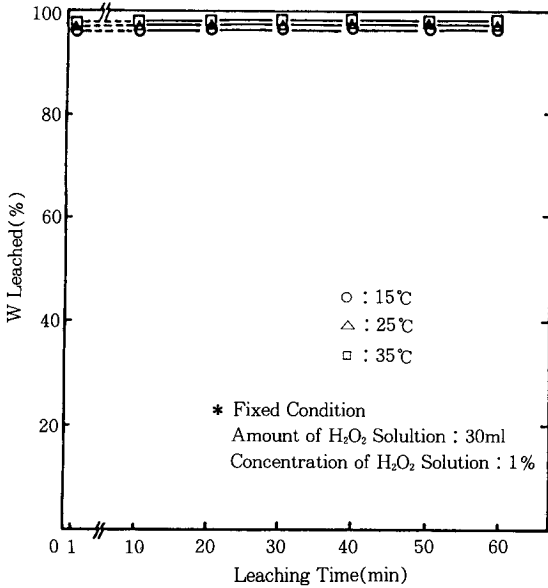


Fig. 5. Effect of reaction time and temperature on the leaching of chlorinated products.

온한 상태에서 시간에 따라 조사한 것이다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 그 용해 온도는 더 이상의 다른 효과를 나타내지 않음을 알 수 있다. 한편 앞서의 용해 실험에서 용해시간은 대체로 10분 이상의 조건하에서 실시된 것이나 용해시간은 용해시 교반효과에 따라 용해시간이 달라질 수 있으므로 용해시간의 측정 은 큰 의미를 갖지 못할 것으로 보인다. 그러나 앞서 사용된 일정한 교반속도(magnetic stirrer 사용) 하에서 시간변화를 주면서 W 성분의 용해율을 측정 한 결과 용해시간 1분 정도에서도 충분히 용해됨을 알 수 있다.

4. 2. 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액의 양이 용해율에 미치는 영향

Fig. 6는 시료인 염소화 생성물에 대한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 양 즉 pulp density를 조사하기 위해 시료인 염소화 생성물 0.5g에 대한 1%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액을 용해시간 10min을 기준으로 용해율을 조사한 것이다. 앞서의 경우에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 양을 30ml인 어느 경우에서나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 1% 이상만 되며 그 용해율이 거의 동일한 결과로 나타내었던 것과는 달리 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 용액의 양이 감소함에 따라 그 용해율이 감소되어지는 결과를 나타내었다. 실제 1%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액은 99%의 물로 이루어지는 셈이다. 이는 W성분이 실제

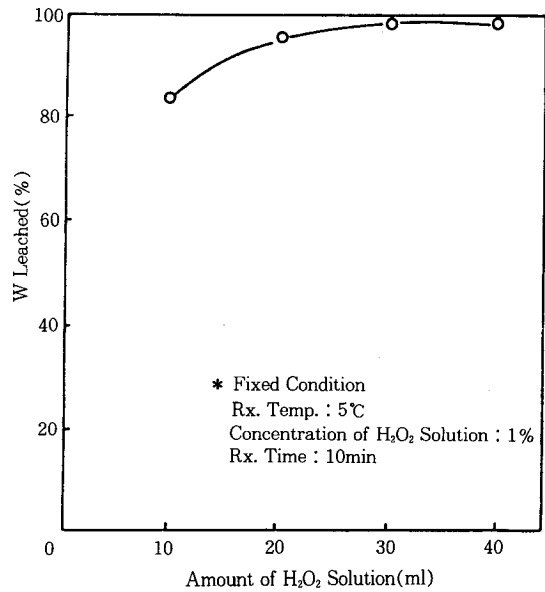
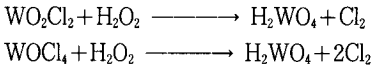


Fig. 6. Effect of amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution on the leaching of chlorinated products.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 용해되는 것으로 보기 보다는 물에 용해되는 것으로 보아야 하며 이때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 이러한 용해반응의 개시제 역할을 하는 것으로 보아야 할 것이다. 즉 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 존재함으로써 다음과 같은 반응을 하는 것으로 사료된다.



그 결과 물에 용해된 tungstic acid(H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)가 생성될 것이다. 그러나 실제 양론적으로 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>로의 생성보다는 (WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>의 형태로 보는 것이 더욱 바람직할 것으로 보인다. 이상의 결과로부터 본 실험에 사용된 시료인 염소화 반응생성물 중의 W 성분은 거의 99% 이상 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에 용해될 수 있음을 알 수 있었다.

4.3. 고순도 WO<sub>3</sub>의 제조 및 물성

앞서의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 대한 용해실험 결과 본 실험의 시료물질인 염소화 생성물은 95~99%가 용해하고 1~4%의 불용성분이 분리될 수 있으며 또한 W 성분은 99% 이상 용해됨을 확인하였다. 이러한 결과는 염소화 반응생성물을 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액에 녹인 후 여과시키는 경우 용해되는 W 성분과 불용성의 불순물과의 분리를 의미하는 것이다. 따라서 이러한 여과공정을 거친 후 그 여액을 증발·건고하므로써 용해된 tungstic acid[(WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>]의 용해도가 각 조건에 따라 고상의 tungstic acid가 생성될 것이다. 따라서 이러한 증발·건고 과정을 통해 얻어진 tungstic acid를 강열함으로써 tungsten oxide(WO<sub>3</sub>)를 얻을 것으로 사료된다.

Fig. 7은 이러한 과정을 통해 얻어진 tungstic acid의 x-선 회절 분석도이다. 이 tungstic acid는 양론적인 화합물의 형태가 되지 못해 x-선 회절선은 ASTM card[12]로 제시된 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>와는 그 회절선이 일치되지는 않았다. 그러나 실제 시판용의 순도 99% H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>를 x-선 회절 분석한다고 하더라도 이것의 회절선이 ASTM card상의 회절선과 일치되는 경우는 드물다. 그러므로 Fig. 7의 x-선 회절 분석도에 나타난 물질들을 강열·분해하여 얻어지는 WO<sub>3</sub>의 생성에 그 초점을 맞추어야 할 것이다. Fig. 8은 이에 따라 얻어진 tungstic acid[(WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>]를 각각 강열시간 90분 기준으로 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃로 강열하여 얻어진 물질의 x-선 회절분석도

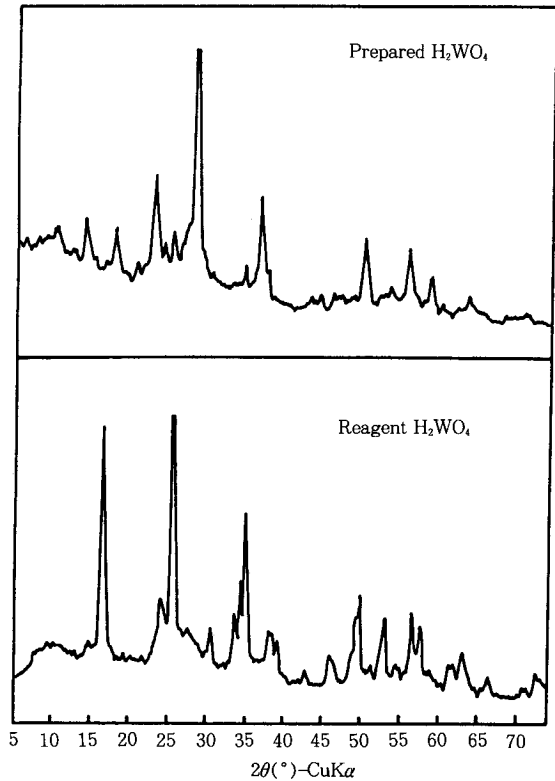


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of the prepared H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and reagent H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

이다. Fig. 8의 x-선 회절 분석도[13]의 결과에서 반응온도 500℃인 경우라도 충분히 tungsten oxide가 제조될 수 있을 것으로 사료된다. 한편 Fig. 9는 앞서의 결과를 바탕으로 강열온도 500℃를 기준으로 강열시간 5~90분으로 각각 강열하여 얻어진 물질의 x-선 회절 분석도이다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 강열시간 15분 정도에도 충분히 tungsten oxide가 제조될 수 있음을 알 수 있다. 따라서 이상의 실험 결과에서 강열온도 500℃, 강열시간 15분 강열하는 경우 tungsten oxide(WO<sub>3</sub>)가 얻어진다. Fig. 10은 이렇게 하여 얻어진 WO<sub>3</sub>를 시판용 특급시약(순도 99.5%)의 경우와 비교하기 위해 x-선 회절 분석한 결과이다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 비교된 두 경우 완전히 동일한 상태이며 또한 이 경우는 둘다 ASTM card[13] 상에 제시된 회절선과 완전히 일치되고 있다. 다음의 Fig. 11은 이렇게 하여 얻어진 tungsten 산화물의 화학적 순도를 조사하기 위해

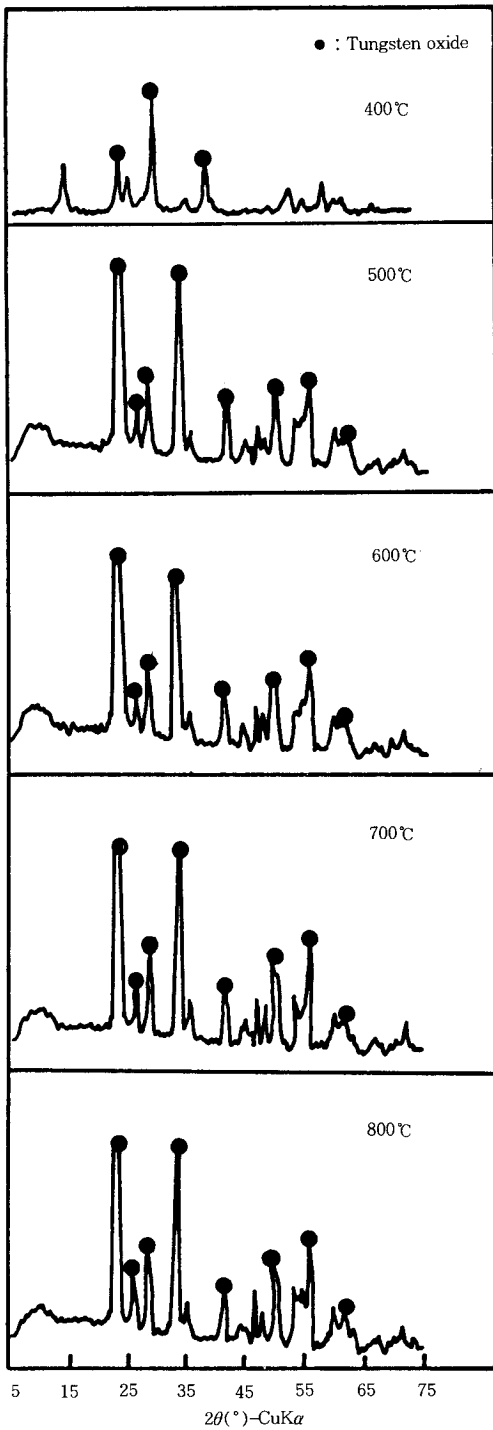


Fig. 8. X-ray diffraction diagrams of the prepared tungsten oxide at various ignition temperature.

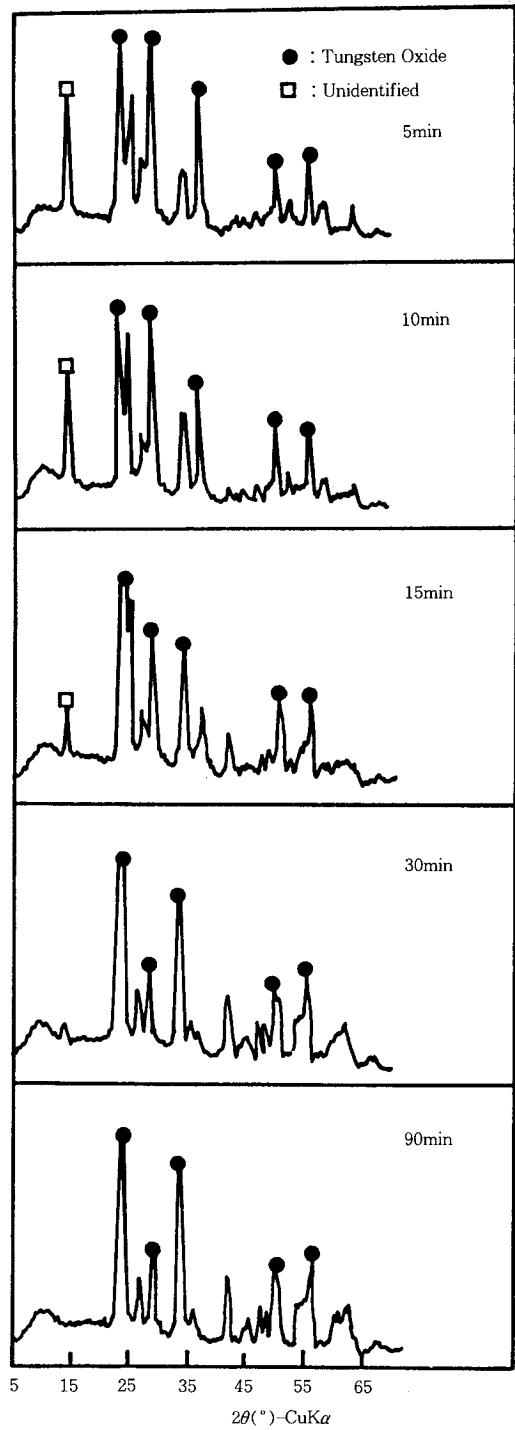


Fig. 9. X-ray diffraction diagrams of prepared tungsten oxide at various ignition time (fixed cond.: ignition temp.: 500°C).

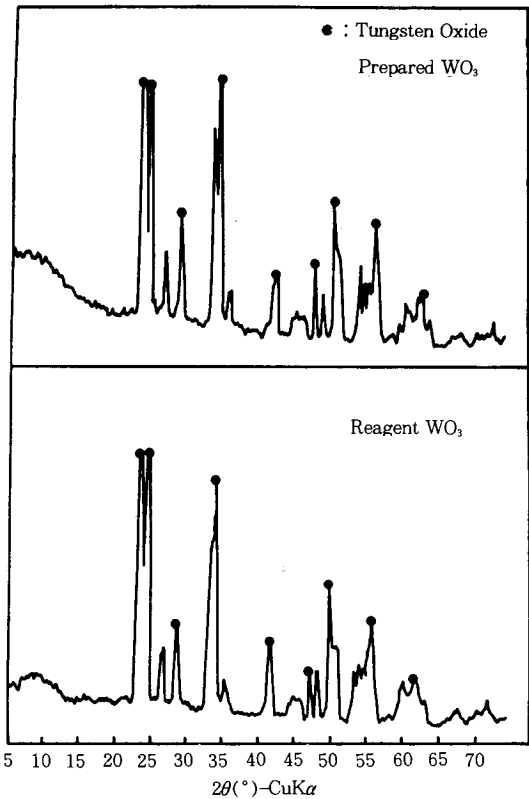


Fig. 10. X-ray diffraction diagrams of the prepared WO<sub>3</sub> and reagent WO<sub>3</sub>.

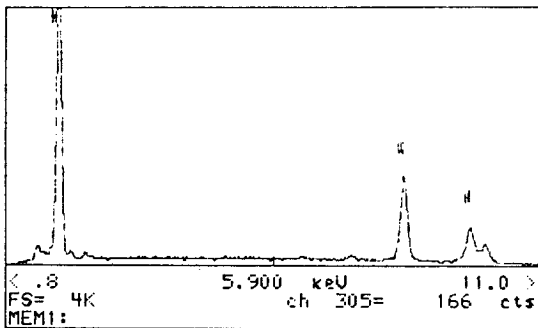
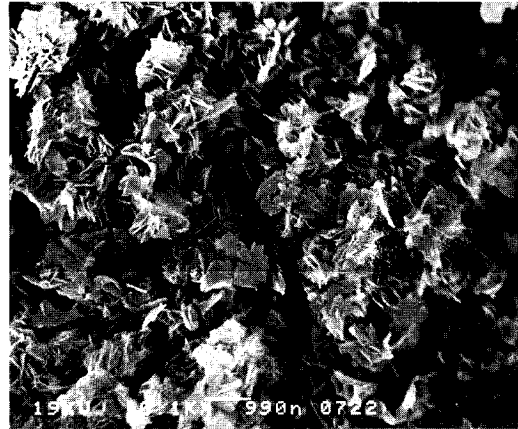
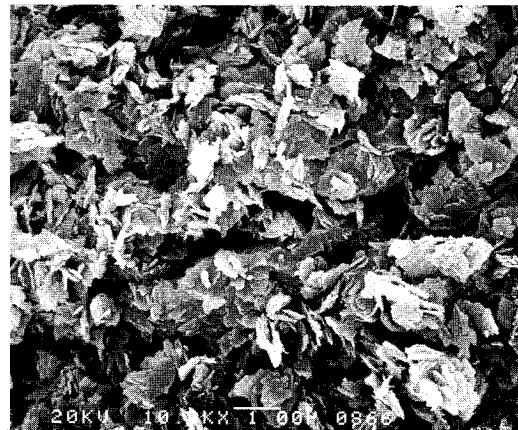


Fig. 11. Energy dispersive spectrometer of the tungsten oxide obtained from products.

EDS(Energy Dispersive Spectrometer)에 의한 화학분석 결과이다. 나타난 바와 같이 불순물은 거의 없으며 WO<sub>3</sub>의 순도 99.53%인 것으로 확인되었다. 한편 다음의 Fig. 12는 앞서의 모든 과정을 통해 얻어진 고순도 함량의 WO<sub>3</sub>와 시판용 특급시약 WO<sub>3</sub>와



(a) prepared WO<sub>3</sub>\*



(b) reagent WO<sub>3</sub>\*

Fig. 12. Scanning electron microscopic photographs of tungsten oxide.

(fixed cond.L 900°C product → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dissolution → filtration → evaporation · solidification → 850°C, 90min ignition)

의 입자를 비교하기 위한 두 경우의 전자현미경 사진이다. Fig. 12에 나타난 바와 같이 입자의 형태가 두 경우 침상의 결정임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

회중석 광물의 염소화 생성물로부터 고순도의 WO<sub>3</sub>를 제조하기 위한 실험 결론은 다음과 같다.



1. 염소화 반응생성물의 화학분석 결과 시료 회중 석광물 중의 Ca 분은 97% 이상 분리·제거되었다.

2. 고상의 염소화 생성물을 용해할 수 있는 적정 용매로는  $H_2O_2$ 가 가장 효과적으로 거의 95~99% 정도 W성분이 용해되었다.

3. 습식 방법으로 고순도의  $WO_3$  제조를 위한 일차적 조건인 용해 실험조건으로는  $H_2O_2$ 의 농도 0.5%, 용해온도 15°C, 용해시간 1분, 염소화 생성물 0.5g에 대한  $H_2O_2$  용액의 양은 30ml였다.

4. 위와 같은 실험조건 하에서 생성된 용해 생성물을 증발·건고하여 강열온도 500°C, 강열시간 15분 이상에서 얻어진 tungsten 산화물의 순도는 99.53% 이었다.

### 참고문헌

1. E. K. Svanström and L. H. Ramquist, Canadian Patent 887568(1971).
2. R. N. Riddle, *Amer. Journ. Science*, **38**, 160 (1989).
3. Z. Jeffries, *Journ. Inst. Metals*, **20**, 109(1918).
4. G. A. Meerson and N. N. Kharskii, *Tsuet. Metall.*, **30**, 41(1957).
5. W. Ryan, Ed., *Nonferrous Extraction Metallurgy*, London(1968).
6. I. N. Maslenitski, *Tsvetneye Metal*, No(4-5) (Chem. Abs. 34: 3521) (1939).
7. A. W. Henderson, S. C. Rohoads, and R. R. Brown, *U. S. Bureau Mines*, RI-6612(1965).
8. J. E. Tress, T. T. Campbell, and F. F. Block, *U. S. Bureau Mines*, RI-6835(1966).
9. M. H. Um and C. T. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **4**, 82(1993).
10. M. H. Um and C. T. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **4**, 591(1993).
11. C. W. Blomstrand, *Journ. Prakt. Chem.*, **82**, 421 (1961).
12. ASTM card H18-1418.
13. ASTM card H2-1138.