

WC-Co 超硬合金 슬러지로부터 王水處理를 이용한 텅스텐의 回收[†]

金芝惠 · 金銀暎 · 金源伯 · 金炳洙 · [†]李在天 · 申宰秀*

韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部, *大田大學校 新素材工學科

Recovery of Tungsten from WC-Co Hardmetal Sludge by Aqua regia Treatment

Ji-hye Kim, Eun-young Kim, Wonbaek Kim, Byung-Su Kim,
[†]Jae-chun Lee and Jae-Soo Shin**

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM),
Daejeon 305-350, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

요 약

초경공구의 제조과정에서 발생하는 WC-Co 초경합금 슬러지로부터 텅스텐의 순환활용을 위한 기초연구가 수행되었다. 왕수를 사용하여 슬러지로부터 코발트를 침출함과 동시에 탄화텅스텐을 텅스텐산으로 변환시켜 회수하였다. 왕수농도, 반응온도와 시간, 광액농도 등이 코발트의 침출과 텅스텐산의 생성에 미치는 영향을 조사하였으며 최적조건을 도출하였다. 왕수농도 100 vol.%, 반응온도 100°C, 반응시간 60분에서 슬러지의 광액농도가 400 g/L에 도달할 때 까지 슬러지로부터 코발트의 완전한 추출이 이루어졌으나, 슬러지에 존재하는 모든 탄화텅스텐이 텅스텐산으로 완전히 전환되는 것은 광액농도가 150 g/L 이하일 때 이었다. 생성된 텅스텐산을 암모니아 용액에 용해함으로써 급속 불순물들을 불용성 잔사로 제거하는 것이 가능하였다. 증발결정 공정을 통하여 정제된 암모늄 텅스테이트 용액으로부터 99.85%의 순도를 가지는 암모늄 파라텅스테이트((NH₄)₁₀·H₂W₁₂O₄₂·4H₂O)를 얻을 수 있었다.

주요어 : WC-Co 초경합금, 텅스텐, 왕수처리, APT, 코발트

Abstract

A fundamental study was carried out to develop a process for recycling tungsten and cobalt from WC-Co hardmetal sludge generated in the manufacturing process of hardmetal tools. The complete extraction of cobalt and simultaneous formation of tungstic acid was achieved by treating the sludge using aqua regia. The effect of aqua regia concentration, reaction temperature and time, pulp density on cobalt leaching and tungstic acid formation was investigated. The complete leaching of cobalt was attained at the optimum conditions: 100 vol.% aqua regia concentration, 100°C temperature, 60 min. reaction time and 400 g/L pulp density. A complete conversion of tungsten carbide of the sludge to tungstic acid was however, obtained at the pulp densities lower than 150 g/L under the above condition. The progress of reaction during the aqua regia treatment of the sludge was monitored through the XRD phase identification of the residue. The metallic impurities in the tungstic acid so produced could be further removed as insoluble residues by dissolving the tungsten values in ammonia solution. The ammonium paratungstate(APT, (NH₄)₁₀·H₂W₁₂O₄₂·4H₂O) of 99.85% purity was prepared from the ammonium polytungstate solution by the evaporation crystallization method.

Key words : WC-Co hardmetal, tungsten, aqua regia treatment, APT, cobalt

[†] 2010년 6월 22일 접수, 2010년 7월 30일 1차수정

2010년 8월 6일 수리

*E-mail: jlee@kigam.re.kr

1. 서 론

WC-Co 초경합금은 용점과 경도가 높은 탄화텅스텐(WC)을 코발트(Co)로 결합한 복합재료이며 고경도와 고강도를 함께 갖는 재료이다. 초경합금은 탄화텅스텐 분말과 코발트 분말을 혼합한 다음 진공소결하여 제조한다. 내열성을 향상시키기 위하여 탄화탄탈(TaC) 혹은 탄화티탄(TiC) 등을 첨가하거나 소결 시 탄화텅스텐 결정립의 성장을 억제하기 위하여 탄화바나듐(VC)이나 탄화크롬(CrC) 등이 첨가되고 있다. WC-Co계 초경합금은 고경도와 고강도의 특징을 가지고 있기 때문에 각종 절삭공구, 내마모성과 내식성을 필요로 하는 기계류의 소재, 금형, 석유채굴과 암석분쇄용 공구로서 사용되고 있으며, 최근 들어 반도체 분야의 금형, 기관 가공용 마이크로 초정밀 기기, LCD 절단기 등 첨단산업분야에도 사용되기 시작하였다.^{1,2)}

WC-Co계 초경합금 소재를 이용한 공구의 제조공정은 일반적으로 탄화텅스텐/코발트/첨가물의 혼합 및 분쇄 공정-건조 및 조립화 공정-성형 공정-소결 공정-후처리 공정 등으로 이루어져 있다. 소결된 초경공구는 최종제품으로 출하되기 전에 기계가공을 포함한 후처리 공정을 거치게 되는데, 이 때 초경합금 슬러지들이 대량으로 발생하게 된다. 초경합금 슬러지에는 텅스텐, 코발트, 니켈(Ni) 등과 같은 부가가치가 높은 희유금속들이 함유되어 있으므로, 이들의 순환활용이 자원확보 및 환경보전의 관점에서 매우 중요하다.

WC-Co 초경공구의 제조공정에서 발생하는 스크랩은 형상에 따라 조각형태의 "hard" 스크랩과 슬러지 상태의 "soft" 스크랩으로 분류된다. 텅스텐 스크랩의 순환활용 방법에는 습식제련법, 용융제련(melting metallurgy)법, 아연법(Zinc process)과 Coldstream법과 같은 직접 재활용(direct recycling) 그리고 반직접 재활용(semi recycling) 등이 있는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 조각형태의 "hard" 스크랩의 경우 적절한 물리화학적 전처리 후 동일한 조성을 갖는 제품의 제조공정에 재투입하는 직접 재활용법이 널리 사용되고 있으며, 반면에 슬러지 형태의 스크랩은 습식제련법에 의하여 텅스텐과 코발트를 회수하여 소재원료로 순환활용 하는 반직접재활용 방법이 널리 사용되어져 왔다.^{1,3)}

WC-Co 초경합금 슬러지로부터 텅스텐을 순환활용하기 위한 습식제련법에는 크게 i) 슬러지에 산화제인 질산 나트륨(NaNO_3 / 아질산 나트륨(NaNO_2) / 탄산 나트륨(Na_2CO_3))을 혼합하고 고온에서 용융(fusion)하여 텅

스텐을 텅스텐산 나트륨(Na_2WO_4)으로 변화시킨 다음 용해-분리정제-회수하는 방법, ii) 슬러지를 고온에서 하소하여 텅스텐을 6가 상태의 텅스텐 산화물로 산화시킨 다음 알칼리 용액에 용해-분리정제-회수하는 방법, iii) 코발트를 산으로 침출한 다음 i) 또는 ii)의 방법을 이용하여 텅스텐을 회수하는 방법 등이 있다.^{4,6)} 그러나 이와 같은 방법들은 텅스텐의 회수를 위하여 에너지 소모가 많은 고온 용융 또는 산화공정을 거칠 뿐만 아니라 코발트의 회수를 위하여 산 침출공정이 부가적으로 필요하다는 단점이 있다. 따라서 여러 연구자들에 의해서 WC-Co 초경합금 슬러지로부터 코발트와 텅스텐을 동시에 순환활용하는 연구가 시도되어져 왔다.^{7,8)}

본 연구에서는 왕수(3 HCl + 1 HNO₃)를 사용하여 WC-Co 초경합금 슬러지로부터 코발트를 추출함과 동시에 탄화텅스텐을 텅스텐산($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 또는 H_2WO_4)으로 변화시켜 회수하는 기초연구를 수행하였다. 왕수의 농도, 반응온도와 시간, 슬러지의 입도, 광액농도 등이 코발트의 추출과 텅스텐산의 생성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 텅스텐산으로부터 불순물을 제거하기 위하여 암모니아수(NH_4OH)에 의한 텅스텐산의 용해실험을 행하였다. 암모니아수의 농도, 용해온도, 용해시간이 텅스텐산의 용해 및 불순물의 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러 텅스텐산의 암모니아수 용해액으로부터 텅스텐을 암모늄 파라텅스테이트(APT , $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)로 회수하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서 시료로 사용한 WC-Co 초경합금 슬러지는 국내의 초경공구 제조공정에서 발생한 것으로 화학 조성은 Table 1과 같다. 주요 금속성분으로 텅스텐(60.9 wt.%), 코발트(5.99 wt.%), 철(Fe, 3.38 wt.%), 실리콘(Si, 2.5 wt.%), 니켈(Ni, 0.99 wt.%) 등이 함유되어 있다. 실험시료로 공급받은 덩어리 형태의 가공 슬러지는 수작업으로 분쇄한 후 진동 체질기(Vibratory sieve shaker, Model J-VSS, JISICO, Korea)를 이용하여 +710 μm , -710/+500 μm , -500/+250 μm , -250/+160 μm , -106/+45 μm , -45 μm 로 분급한 다음 사용하였다. 기타 실험을 위하여 사용한 화학약품들은 시약급 이었다.

2.2. WC-Co 초경합금 슬러지의 왕수처리

슬러지의 왕수처리 실험을 위하여 500 mL 3구 유리

Table 1. Chemical composition of WC-Co hardmetal sludge used in the study.

Elements	W	Co	Fe	Si	Ni	Ti	Ta
Content (wt.%)	60.9	5.99	3.38	2.50	0.99	0.56	0.47
Elements	Cr	Nb	Al	Mo	C	O	
Content (wt.%)	0.37	0.35	0.26	0.15	12.64	11.39	

플라스크를 항온조에 설치하여 사용하였으며 용액의 증발을 최소화하기 위하여 환류응축기를 반응조에 부착하였다. 먼저 200 mL의 왕수를 주입한 다음 일정량의 시료를 장입하고 미리 설정한 온도까지 급속하게 가열하였다. 용액 온도가 설정온도에 도달하면 교반을 행하면서 왕수처리 실험을 행하였다. 왕수처리 실험조건은 왕수농도 25~100 vol.%, 반응온도 25~100°C, 반응시간 10~60분, 광액농도 50~600 g/L 이었다. 일정시간이 경과한 후 고액 분리를 행하여 침출액과 슬러지를 분리하였으며, 침출액으로부터 코발트 분석을 행하여 침출율을 구하였다. 여과된 미용해 슬러지 잔사는 여러 차례 세척하여 산을 제거, 건조한 다음 특성평가에 사용하였다. X-선 회절기(XRD, X-ray diffractometer, D-max-2500PC, Rigaku Co.)를 이용하여 슬러지와 미용해 잔사의 상 분석을 행하였으며 주사전자현미경(SEM, Scanning electron microscope, JSM-6400, Jeol Ltd.)으로 입자를 관찰한 다음 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 행하였다.

텅스텐의 분석은 cinchonine을 사용하는 중량법⁹⁾을 이용하여 행하였으며 코발트를 비롯한 금속원소의 분석은 유도결합플라즈마방출분석기(ICP, Inductively coupled plasma spectrometer, LabTam-3000) 또는 원자흡광분석기(Atomic absorption spectrometer, AAnalyst 400, PerkinElmer Inc.)를 사용하여 행하였다.

2.3. 텅스텐산의 암모니아 용해와 APT 결정화

WC-Co 초경합금 슬러지의 왕수처리를 통하여 얻어진 텅스텐산으로부터 불순물을 제거하기 위하여 암모니아 용액에 용해하는 실험을 행하였다. 슬러지의 왕수처리에 사용되었던 실험장치를 이용하여 암모니아 용해실험을 수행하였다. 실험조건은 암모니아 농도 7~28%, 반응온도 25°C 또는 60°C, 반응시간 60분, 광액농도 50 g/L 이었다. 텅스텐산의 암모니아 용해실험을 위하여 먼저, 농도가 조절된 암모니아 용액을 500 ml 3구 플라스크에 주입한 후 온도를 25°C 또는 60°C로 조절하였다. 용액의 온도가 미리 정해진 온도에 도달하였을 때 일정량의

텅스텐산을 투입하고 교반하면서 용해실험을 행하였다. 60분이 경과한 후 고액분리를 하였으며 용해액과 용해잔사의 텅스텐 함량을 측정하여 텅스텐산의 용해율을 계산하였다. 고액분리에 의하여 얻어진 용해잔사를 세척 후 X-선 회절기와 주사전자현미경을 이용하여 잔사의 특성분석을 행하였다.

텅스텐산의 암모니아 용해액을 가열, 증발시킴으로서 암모늄 파라텅스테이트를 결정화하는 실험을 행하였다. 결정화 실험은 250 ml 비이커를 사용하여 90°C에서 행하였다. 결정화된 암모늄파라텅스테이트를 초순수로 세척하고 건조한 다음 X-선 회절실험과 화학분석을 통하여 불순물의 존재여부를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. WC-Co 초경합금 슬러지의 특성

WC-Co 초경합금 슬러지는 초경공구의 제조공정에서 배출될 때 유기물과 수분이 함유되어 있으므로 덩어리 형태로 배출된다. 따라서 왕수처리 실험에 사용하기 위하여 덩어리 형태의 슬러지를 건조시키고 수작업으로 분쇄하였다. Table 2는 분쇄한 슬러지를 +710 μm , -710/+500 μm , -500/+250 μm , -250/+160 μm , -106/+45 μm , -45 μm 로 분류하였을 때 입도별 중량비를 나타낸 것이다. 표에서 보는바와 같이 -500/+250 μm 의 입자크기를 가지는 슬러지의 양이 약 77 wt.% 가장 많았으며 45 μm

Table 2. Particle size distribution and Co content of the sample used in the study.

Particle size (μm)	Distribution (wt.%)	Co (wt.%)
+710	2.9	5.21
-710/+500	8.5	6.05
-500/+250	77.2	5.99
-250/+106	7.2	5.96
-106/+45	4.1	5.68
-45	0.1	5.54

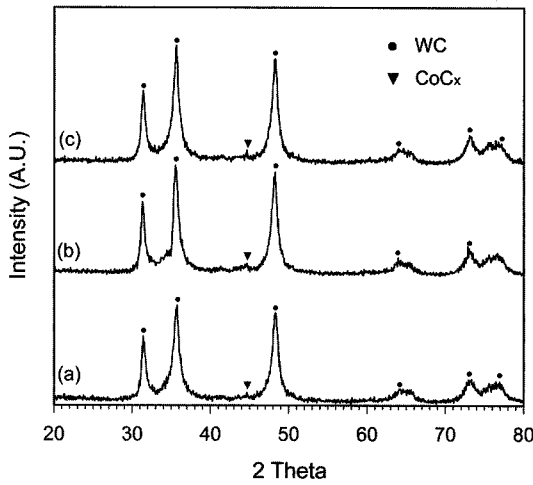


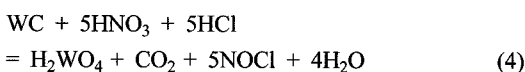
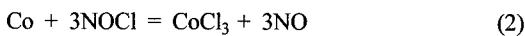
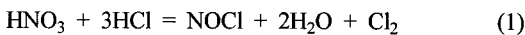
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of WC-Co hardmetal sludge samples used in the study ((a) -710/+500 μm; (b) -500/+250 μm; (c) -106/+45 μm).

보다 작은 입자크기를 가지는 슬러지의 양은 0.1 wt.%에 불과하였다. +710 μm의 슬러지들은 비닐, 유리조각 등과 같은 불순물들이 많이 함유되어 있었으며 따라서 실험시료에서 배제하였다. 입도별 코발트의 함량은 5.21~6.05 wt.%이었으며 -710/+106 μm의 입도분포에서 코발트의 평균함량은 5.99 wt.%이었다.

WC-Co 초경합금 슬러지의 X-선 회절실험을 행하여 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 슬러지의 주성분은 탄화텅스텐이며 탄화코발트(CoCx)의 피크가 매우 약하게 나타나고 있다. 그리고 회절패턴의 피크들은 입도에 따라 차이가 없었다. 따라서 초경합금 슬러지는 입도에 상관없이 주로 탄화텅스텐과 탄화코발트 상들로 이루어져 있음을 확인하였다.

3.2. WC-Co 초경합금 슬러지의 왕수처리

WC-Co 초경합금 슬러지로부터 코발트를 추출함과 동시에 탄화텅스텐을 텅스텐산으로 회수하는 왕수처리를 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.¹⁰⁾



슬러지의 입자크기를 변화시키면서 WC-Co 초경합금 슬러지의 왕수처리 실험을 행하였다. 실험조건은 왕수 농도 100 vol.%, 반응온도 90°C, 반응시간 60분, 광액 농도 50 g/L이었다. 슬러지의 입자크기는 +710 μm, -710/+500 μm, -500/+250 μm, -250/+160 μm, -106/+45 μm, 45 μm이었다. Fig. 2에서 보는바와 같이 코발트의 침출에 대한 슬러지 입자크기의 영향은 거의 없었다. 코발트의 침출율은 슬러지 입자크기에 상관없이 거의 98% 이상이었다. Fig. 3은 Fig. 2의 왕수처리

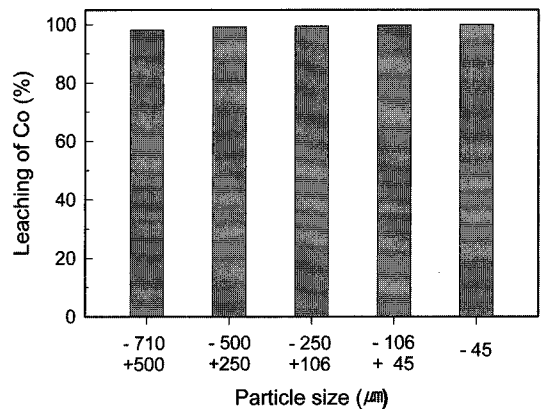


Fig. 2. Effect of particle size on the leaching of cobalt from WC-Co hardmetal sludge by 100 vol.% aqua regia at 100°C for 60 min (pulp density, 50 g/L).

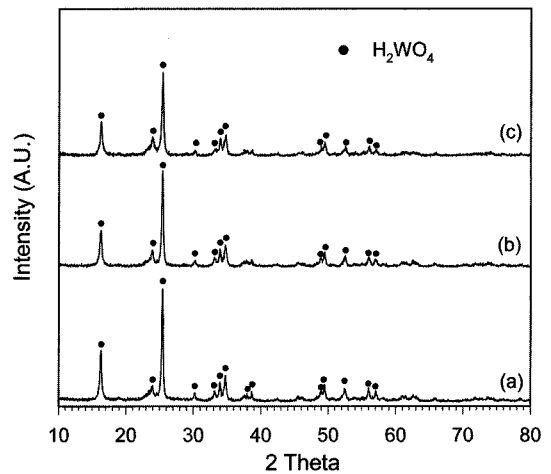


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products obtained by treating hardmetal sludges of various sizes in 100 vol.% aqua regia for 60 min at 100°C and 50 g/L pulp density ((a) -710/+500 μm, (b) -500/+250 μm, (c) -106/+45 μm).

실험에서 얻어진 잔사의 X-선 회절 피크를 나타낸 것이다. 그림에서 보느냐와 같이 모든 입자크기에서 탄화텅스텐은 텅스텐산으로 전환되었다. 따라서 왕수처리에 의한 슬러지로부터 코발트의 침출과 텅스텐산의 생성반응은 입자크기에 의하여 영향을 거의 받지 않는 것으로 판단된다. 이와 같은 실험결과로부터 Table 1에서 보느냐와 같이 입도분포의 양이 가장 많은 -500/+250 μm 의 슬러지를 선정하여 이후의 왕수처리 실험을 수행하였다.

Fig. 4는 슬러지를 90°C와 100°C에서 60분간 왕수처리 하였을 때 왕수농도가 코발트의 침출율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 광액농도는 50 g/L 이었으며 슬러지의 입자크기는 -500/+250 μm 이었다. 왕수농도가 증가함에 따라 코발트의 침출율이 증가하였으며, 100°C에서 왕수처리 하였을 때 90°C에서 보다 약간 높은 침출율을 나타내었다. 25 vol.% 왕수를 사용하여 슬러지를 100°C에서 60분간 처리하는 경우 코발트의 침출율은 약 90% 정도이었으나 100 vol.% 왕수를 사용함에 따라 코발트를 100% 침출할 수 있었다. Fig. 4의 실험조건에서 슬러지의 왕수처리 후 얻어진 잔사의 X-선 회절 실험을 행하였다. Fig. 5(a)에서 보느냐와 같이 90°C에서 왕수처리 하였을 때 왕수농도가 증가함에 따라 탄화텅스텐의 피크가 점점 사라지면서 텅스텐산의 피크가 증가하였다. 90°C에서 100 vol.% 왕수에 의한 슬러지

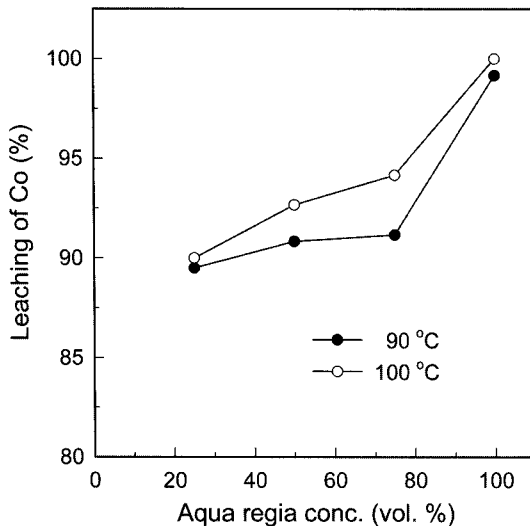


Fig. 4. Effect of aqua regia concentration on the leaching of cobalt from WC-Co hardmetal sludge by aqua regia at 90°C and 100°C for 60 min (pulp density, 50 g/L; particle size, -500/+250 μm).

의 처리 시 탄화텅스텐의 피크가 완전히 사라지고 텅스텐산의 피크만 나타났으며 이것은 슬러지에 존재하는 거의 모든 탄화텅스텐이 완전히 텅스텐산으로 전환되었음을 의미한다. 한편 100°C에서 슬러지를 왕수처리 하는 경우 25 vol.% 왕수에서도 탄화텅스텐이 텅스텐산으로 완전히 전환되었다(Fig. 5(b)). 이것은 WC-Co 초경합금 슬러지의 왕수처리에 있어서 반응온도의 영향이 크다는 것을 의미한다.

WC-Co 초경합금 슬러지로부터 코발트를 침출함과 동시에 텅스텐산을 회수하는 최적조건을 도출하기 위하여 광액농도를 50~600 g/L로 변화시키면서 슬러지의 왕수

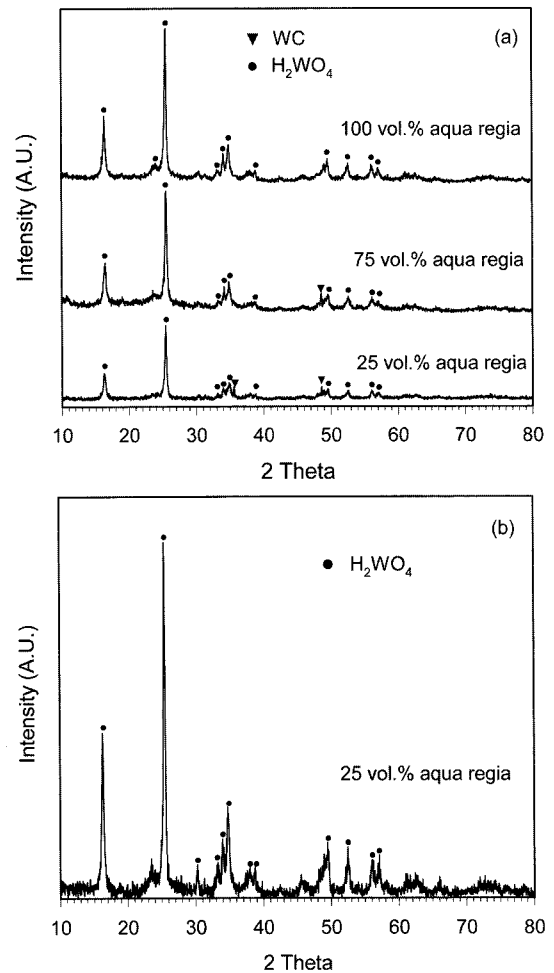


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the products obtained by treating hardmetal sludges in various concentration of aqua regia at 90°C (a) and 100°C (b) for 60 min (pulp density, 50 g/L; particle size, -500/+250 μm).

처리 실험을 행하였다. 왕수처리의 실험조건은 왕수농도 100 vol.%, 반응온도 100°C, 반응시간 60분, 입자 크기 -500/+250 μm 이었다. Fig. 6에서 보논바와 같이 광액농도가 50-400 g/L일 때 코발트의 침출율은 100% 이었다. 광액농도가 400 g/L 이상으로 증가함에 따라 코발트의 침출율은 감소하였으며, 500 g/L의 광액농도에서 코발트의 침출율은 약 93% 정도이었다. 이것은 코발트의 침출을 위한 산이 부족하기 때문이다. 광액농도가 WC-Co 초경합금 슬러지로부터 텅스텐산의 생성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 왕수처리 잔사의 X-선 회절실험을 행하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 광액농도가 150 g/L에 도달할 때 까지 슬러지에 존재하는 모든 탄화텅스텐은 텅스텐산으로 전환되어 탄화텅스텐 피크가 관찰되지 않았다. 그러나 200 g/L 이상의 광액농도에서 텅스텐산으로 전환되지 않은 탄화텅스텐의 피크가 나타나기 시작했으며 광액농도가 더 증가함에 따라 탄화텅스텐의 피크가 뚜렷이 나타났다. 이것은 일부 탄화텅스텐이 텅스텐산으로 전환되지 않고 불순물로 남아 있다는 것을 의미한다.

Fig. 8은 왕수농도 100 vol.%, 반응온도 100°C, 반응시간 60분, 광액농도 250 g/L의 왕수처리조건에서 생성된 텅스텐산의 주사전자현미경 사진이다. 왕수처리에 의하여 생성된 텅스텐산 입자들의 형상은 대부분 얇은 판상형이다. 광액농도가 증가함에 따라 텅스텐산으로 전환되지 않은 탄화텅스텐은 사진에서 보논바와 같이 과

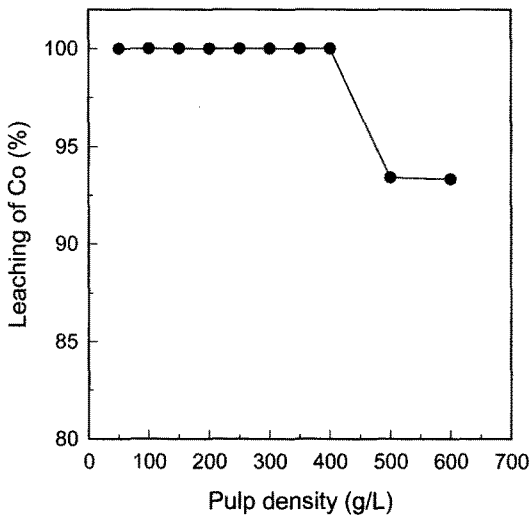


Fig. 6. Effect of pulp density on the leaching of cobalt from WC-Co hardmetal sludge by 100 vol.% aqua regia at 100°C for 60 min (particle size, -500/+250 μm).

상의 응집된 형상을 나타내고 있다.

이상과 같은 실험을 통하여 WC-Co 초경합금 가공 슬러지로부터 코발트를 완전히 침출함과 동시에 탄화텅스텐을 텅스텐산으로 회수하는 왕수처리의 최적조건은 왕수농도 100 vol.%, 반응온도 100°C, 반응시간 60분, 광액농도 150 g/L 이었다.

3.3. 텅스텐산으로부터 금속 불순물의 제거

WC-Co 초경합금 슬러지의 왕수처리를 통하여 얻어진 텅스텐산에는 금속원소들이 불순물로 존재한다. Table 3은 최적조건에서 슬러지의 왕수처리에 의하여 회

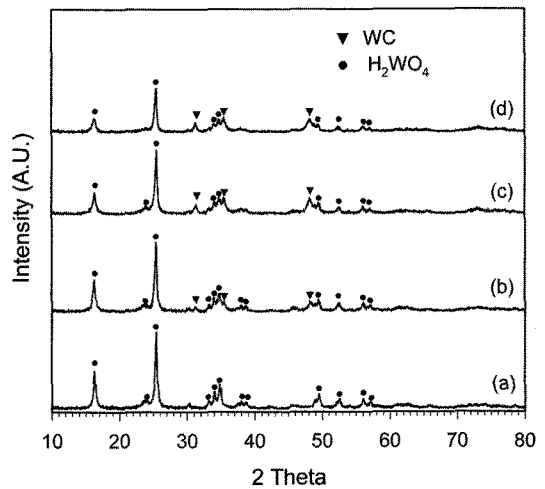


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the products obtained at the pulp densities of 150 g/L (a), 200 g/L (b), 250 g/L (c), 400 g/L (d) (aqua regia, 100 vol.%; T = 100°C; t = 60 min.; particle size, -500/+250 μm).

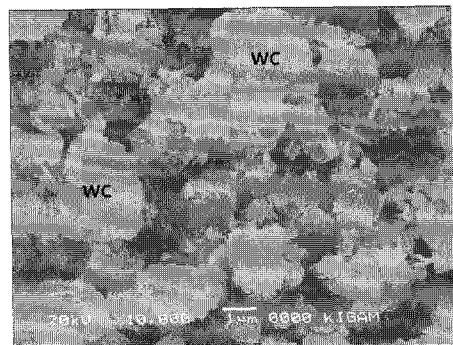


Fig. 8. SEM image of the tungstic acid formed by 100 vol.% aqua regia treatment of sludge for 60 min at 100°C and 250 g/L pulp density (particle size, -500/+250 μm).

Table 3. Metal impurities in tungstic acid obtained from WC-Co hardmetal sludge by 100 vol.% aqua regia treatment at 100°C for 60 min. (Pulp density, 150 g/L)

Elements	Co	Si	Ti	Ta	Nb	Al	Mo
Content (ppm)	600	25000	5298	3660	3100	1593	980

수된 텅스텐산에 함유된 금속 불순물의 종류 및 함량을 나타낸 것이다. 주요 불순물로는 실리콘(Si), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 나이오븀(Nb), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo) 등이 존재한다. Table 1에서 보는바와 같이 슬러지에 함유되어 있던 금속 불순물들 중에서 코발트, 철, 니켈 등과 같은 주요 불순물들은 왕수에 의하여 대부분 용해되어 생성된 텅스텐산에 미량으로 남아있다. 한편, 실리콘, 티타늄, 탄탈륨, 나이오븀 등과 같이 난분해성 원소들은 상당량이 왕수에 용해되지 않고 고체상태로 텅스텐산에 주요 불순물로 존재한다. 따라서 텅스텐산을 암모니아 용액으로 용해함으로써 고체상태로 존재하는 금속 불순물들을 미용해 잔사로 제거할 수 있다.¹⁾

암모니아 용액에서 텅스텐산의 용해반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Fig. 9는 암모니아 농도(7~28%)와 텅스텐산 광액농도(50~200 g/L)를 변화시키면서 암모니아 용액에 의한 텅스텐산의 용해실험을 행하여 그 결과를 나타낸 것이다. 최적조건에서 왕수처리를 행하여 얻어진 텅스텐산을 사

용하여 25°C에서 60분간 암모니아 용해실험을 행한 후 잔사의 양을 측정하여 용해율을 구하였다. 암모니아 용액의 농도가 7%에서 21%로 증가함에 따라 용해잔사의 양이 감소하였으며 이것은 텅스텐산의 용해율이 증가함을 의미한다. 그러나 암모니아 용액의 농도가 28%로 증가함에 따라 오히려 용해잔사의 양이 증가하였다. 이것은 암모니아 용액의 농도가 증가함에 따라 암모늄 텅스테이트((NH₄)₂WO₄) 용액이 과포화되고, 따라서 암모늄 파라텅스테이트가 석출되어 용해잔사에 잔류하였기 때문으로 생각된다. 그리고 텅스텐산의 광액농도가 증가함에 따라 용해잔사의 양도 조금씩 증가하였다. 이것은 텅스텐산의 미용해 또는 암모늄 파라텅스테이트의 석출에 기인하는 것으로 판단된다.

텅스텐산의 암모니아 용해에서 얻어진 잔사의 X-선 회절실험을 행하여 Fig. 10에 나타내었다. 텅스텐산의 광액농도 150 g/L, 암모니아의 농도 28%, 반응온도 25°C, 반응시간 60분의 실험조건에서 얻어진 용해잔사의 경우 X-선 회절패턴(Fig. 10(b))에서 보는바와 같이 암모늄 파라텅스테이트가 석출되어 잔사에 존재함을 발견할 수 있었다. 그러나 암모니아 농도가 21%인 경우

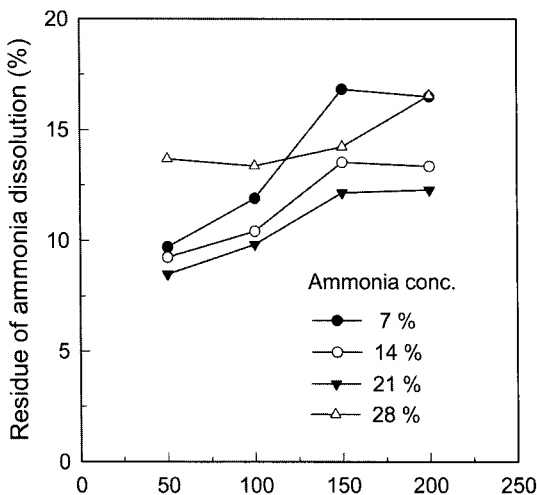


Fig. 9. Effect of pulp density on the dissolution of tungstic acid with various concentration of ammonia solution at 25°C for 60 min.

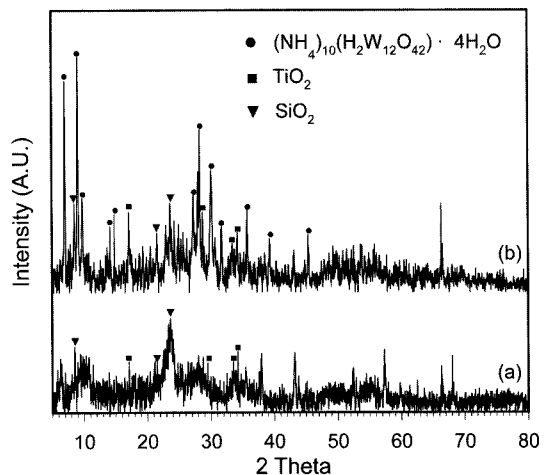


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the residues obtained by dissolving the tungstic acid with 21% (a) and 28% (b) ammonia solution at 25°C for 60 min.

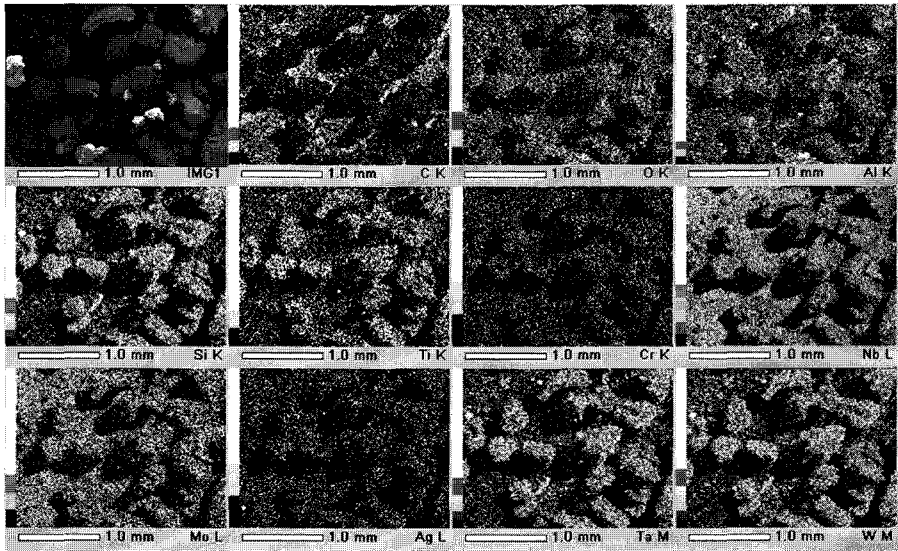


Fig. 11. SEM image and EDS analysis of the residue obtained by dissolving tungstic acid with 21% ammonia solution at 25°C for 60 min.

Fig. 10(a)에서 보는바와 같이 암모늄 파라텡스테이트의 피크는 나타나지 않았으며 불순물인 산화티타늄(TiO₂)와 실리카(SiO₂)의 피크만 나타났다. 따라서 텡스텐산의 용해조건을 적절히 조절함으로써 텡스텐의 손실을 피하면서 불용성 금속 불순물들을 제거할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 11은 텡스텐산을 암모니아 용액으로 용해한 후 얻어진 잔사 성분을 주사전자현미경의 EDS를 이용하여 분석한 결과이다. 그림에서 보는바와 같이 잔사의 성분들은 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 나이오븀, 탄탈륨, 몰리브덴 등이었으며 일부 암모니아 용액에 용해되지 않은 텡스텐이었다. WC-Co 초경합금 슬러지에 존재하는 주요 금속 불순물들은 철, 실리콘, 니켈, 티타늄, 탄탈륨, 나이오븀, 알루미늄, 몰리브덴 등 이다. 이들은 슬러지의 왕수처리 시 대부분 용해되지 않고 고체 불순물로 텡스텐산에 존재한다. 또한 이 금속 불순물들은 텡스텐산의 암모니아 용해 시에도 용해되지 않는다. 따라서 WC-Co 초경합금 슬러지의 왕수처리를 통하여 얻어진 텡스텐산을 암모니아 용액에 용해함으로써 텡스텐산에 존재하는 불용성 금속 불순물들을 제거하는 것이 가능하다.

3.4. 암모늄 파라텡스테이트 (APT) 의 회수

암모니아 용액을 사용한 텡스텐산의 용해를 통하여 텡스텐산에 존재하는 주요 금속 불순물들을 제거한 후

암모늄 파라텡스테이트의 결정화 실험을 수행하였다. 정제한 암모늄 텡스테이트 용액을 80°C에서 가열, 증발함으로써 암모늄 파라텡스테이트 결정을 석출시킬 수 있었다. Fig. 12는 본 연구에서 제조한 암모늄 파라텡스테이트 결정의 X-선 회절실험을 행하고 그 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 암모늄 파라텡스테이트 결정의 피크만 관찰되었으며 $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$ 의

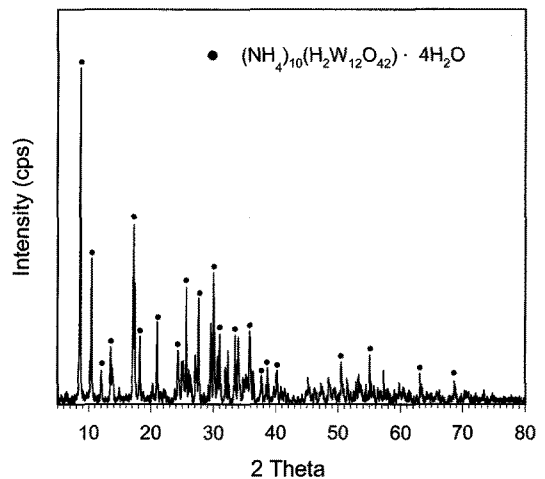


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of ammonium paratungstate prepared from the ammonium polytungstate solution by the evaporation crystallization method at 80°C.

Table 4. Metal impurities in ammonium paratungstate obtained from WC-Co hardmetal sludge in the study.

Elements	Co	Si	Ti	Ta	Nb	Ni	Al	Mo
Content (ppm)	≤ 5	410	246	310	283	87	55	32

분자식을 가지는 결정임을 확인하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 WC-Co 초경합금 슬러지로부터 제조한 암모늄 파라텅스테이트에 함유되어 있는 주요 불순물들은 실리콘, 티타늄, 나이오븀, 탄탈륨 등 이었으며 니켈, 알루미늄, 폴리브덴, 등이 미량으로 함유되어 있었다. 암모늄 파라텅스테이트의 순도는 99.85%이었다.

4. 결 론

WC-Co 초경합금 가공 슬러지로부터 왕수를 사용하여 코발트를 추출함과 동시에 탄화텅스텐을 텅스텐산으로 변환시킨 다음 암모늄 파라텅스테이트로 회수하는 습식처리기술에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 왕수에 의한 WC-Co 초경합금 슬러지로부터 코발트의 침출과 텅스텐산의 생성은 슬러지 입자크기의 영향을 거의 받지 않았다.

2) 90°C에서는 왕수농도가 100 vol.%일 때 슬러지에 존재하는 거의 모든 탄화텅스텐이 완전히 텅스텐산으로 전환되었으나, 100°C에서 슬러지를 왕수처리 하는 경우 25 vol.% 왕수에서도 탄화텅스텐이 텅스텐산으로 완전히 전환되었으며 이것은 슬러지의 왕수처리에 있어서 반응온도의 영향이 크다는 것을 의미한다.

3) 슬러지로부터 코발트를 완전히 침출함과 동시에 탄화텅스텐을 텅스텐산으로 회수하는 왕수처리의 최적조건은 왕수농도 100 vol.%, 반응온도 100°C, 반응시간 60분, 광액농도 150 g/L 이었다.

4) 텅스텐산을 암모니아 용액에 용해함으로써 실리콘, 티타늄, 탄탈륨, 나이오븀, 알루미늄 등과 같은 주요 금속 불순물들을 제거할 수 있었다.

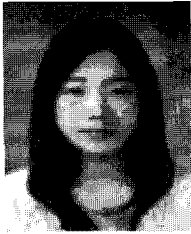
5) 슬러지의 왕수처리-텅스텐산의 암모니아 용해-암모늄 파라텅스테이트의 결정화 등으로 이루어진 습식처리 공정을 통하여 초경공구의 제조공정에서 발생하는 WC-Co 초경합금 슬러지로부터 99.85%의 순도를 가지는 암모늄 파라텅스테이트($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 제조하는 것이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(2008K01201)로부터 얻은 결과의 일부이며 이에 감사드립니다. 또한 저자들은 한국과학기술단체총연합회에서 지원하는 brainpool 프로그램 초빙과학자인 B.D. Pandey 박사의 귀중한 조언에 감사드립니다.

참고문헌

- Lassner, E. and Schubert, W.-D., 1999: "Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds", First ed., pp. 321-363, Kluwer academic/Plenum Publishers, New York.
- 안동길, 2008: 텅스텐의 동향 및 초경합금 연구개발, 재료마당, **21**(4), pp. 28-33.
- Shedd, K. B., 2005: "Tungsten recycling in the United States in 2000", Open-File Report 2005-1028, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- Lassner, E., 1995: From tungsten concentrates and scrap to highly pure ammonium paratungstate (APT), Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **13**, pp. 35-44.
- Vadasdi, K., 1995: Effluent-free manufacture of ammonium paratungstate (APT) by recycling the byproducts, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **13**, pp. 45-59.
- Singh Gaur, R. P., 2006: Modern hydrometallurgical production methods for tungsten, JOM **58**(9), pp. 45-49.
- 김지혜, 2010: "WC-Co系 超硬合金 加工슬러지로부터 코발트 浸出 및 텅스텐 回收研究", 석사학위논문, 대전대학교, 대전.
- Kim, E.-y. et al., 2010: A New Hydrometallurgical Route for the Recycling of WC-Co Hardmetal Sludge, submitted to Hydrometallurgy.
- Kolthoff, I. M. et al., 1969: "Quantitative chemical analysis", Fourth Ed, pp. 1137-1139, the Macmillan company, New York, USA.
- Sheng, P. P. and Etsell, T. H., 2007: Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia, Waste Manage. Res., **24**(4), pp. 380-383.



金 芝 惠

- 2007 대전대학교 신소재공학과 학사
- 2010 대전대학교 신소재공학과 석사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구구분부 석사후 연구생

金 銀 暎

- 2001 경상대학교 지구환경과학과 석사
- 2009 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구구분부 금속회수연구실 박사 후 과정

金 源 伯

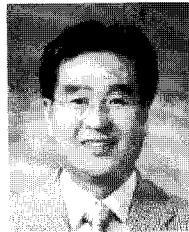
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구구분부 책임연구원
- 당 학회지 제14권 1호 참조

金 炳 洙

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구구분부 책임연구원
- 당 학회지 제13권 1호 참조

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구구분부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 6호 참조



申 宰 秀

- 1984 충남대학교 물리학과 학사
- 1988 일본 와세다대학 공학석사
- 1991 일본 와세다대학 공학박사
- 1991 대전대학교 신소재공학과 조교수
- 현재 대전대학교 신소재공학과 학과장