

알칼리 용융 및 수 침출을 이용한 탄화텅스텐으로부터 텅스텐 회수

김병진 · 김수윤 · §이재령

강원대학교 자원에너지시스템공학과

Tungsten Recovery from Tungsten Carbide by Alkali Melt followed by Water Leaching

Byoungjin Kim, Suyun Kim and §Jaeryeong Lee

Dept. of Energy & Resources Engineering, Kangwon National University

요 약

알칼리 용융법과 수 침출을 이용하여 탄화텅스텐(WC)으로부터 텅스텐(W) 회수에 관한 연구를 실시하였다. 알칼리 용융 처리는 알칼리염의 종류, 용융온도 및 용융시간을 변화시키면서 실시하였으며, 수 침출은 25°C, 2시간 및 슬러리 농도 10 g/L로 고정하여 실시하였다. 알칼리염으로 질산나트륨(NaNO₃)만 단독으로 사용한 경우, W의 수 침출율은 63.3%이었지만, 용융 첨가제인 수산화나트륨(NaOH) 혼합량이 증가할수록 침출율은 증가하였으며, 몰비 WC:NaNO₃:NaOH=1:2:2로 혼합한 용융물에서는 97.8%까지 증가하였다. NaOH는 용융 반응의 반응열 증가로 인한 반응 촉진제 역할을 한 것으로 판단된다.

주요어 : 탄화텅스텐(WC), 텅스텐(W), 초경합금, 알칼리 용융, 수 침출

Abstract

Tungsten (W) recovery from tungsten carbide (WC) was researched by alkali melt followed by water leaching. The experiments of alkali melt were carried out with the change of the sort of alkali material, heating temperature, and the heating duration. Water leaching of W was performed in the fixed conditions (25°C, 2 hr., slurry density: 10 g/L). From the mixture of WC and sodium nitrate (NaNO₃) in the molar ratio of 1:2, treated at 400°C for 6 hours, only 63.3% of W might be leached by water leaching. With the increase of sodium hydroxide (NaOH) as a melting additive, the leachability increased. Finally it reached to 97.8 % with the melted mixture of (WC:NaNO₃:NaOH) in the ratio of (1:2:2). This imply that NaOH may play a role as a reaction catalyst by lowering Gibb's free energy for alkali melt reaction for WC.

Key words : Tungsten Carbide (WC), Tungsten (W), Hard metal, Alkali Melt, Water Leaching

1. 서 론

텅스텐(W)은 전기전도도와 열전도도가 우수하고, 내식성이 강하고, 열팽창률이 낮은 고용점 금속으로 철삭

등의 기계 가공에 이용되는 초경공구, IT산업과 자동차 및 항공우주산업의 부품소재 및 각종 철삭공구의 원료로 쓰이는 초경합금(hard metal)의 원료 등으로 산업계 전반에 걸쳐 폭넓게 사용되는 중요한 재료이다. 또한 그

· Received : November 10, 2017 · Revised : November 17, 2017 · Accepted : November 22, 2017

§ Corresponding Author : Jaeryeong Lee (E-mail : jr-lee@kangwon.ac.kr)

Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwondo, 24341, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수요가 점차 증가하고 있는 추세이지만 국내에서는 거의 생산되지 않아 국외에서 전량 수입하고 있는 실정이다. 따라서 텅스텐을 재활용하는 연구는 자원 확보 및 국가 경쟁력 향상을 위해 매우 중요할 수 있다¹⁻³⁾.

초경합금을 원료로 하는 공구 및 부품을 가공하는 과정에서 많은 양의 슬러지 및 스크랩이 발생하게 된다. 여기에는 많은 양의 탄화텅스텐(WC), 코발트(Co) 등 다양한 유기금속이 포함되어 있어 재활용이 필수적이며, 재활용에 대한 경제적인 가치가 충분한 것으로 판단된다.^{4,5)}

폐 초경합금 슬러지 및 스크랩에 대한 재활용 기술은 크게 화학적 처리법(Chemical method), 전기 분해법(Electrolysis method) 및 아연법(Zn method)으로 나눌 수 있다. 이 중 화학적 처리법은 폐 초경합금으로부터 모든 구성원소를 각각 분리 및 회수할 수 있는 큰 장점이 있지만 재활용 공정이 길고, 많은 환경 문제가 발생할 수 있으며 복잡한 대규모 공정설비가 필요한 단점을 지니고 있다. 전기 분해법은 산 용액 내에서 전기분해하여 Co를 침출시키고, 텅스텐을 분리하는 기술로써 약 20 mm 이하의 일정한 크기로 분쇄되어야 전기분해 반응이 효율적이다. 하지만 Co 함량이 높을수록 인성(toughness)이 좋고, 강도(strength)가 높아 분쇄가 어려운 단점이 있다. 아연법은 공정 전후의 화학적 성상이 변하지 않고 유지되어 WC-Co 원료로써 재활용이 가능하고, 공정비용이 낮은 장점이 있지만 추가적인 정제공정이 없을 시 고순도화가 불가능하다. 따라서 텅스텐 재활용에 있어서 보다 효율적이고, 친환경적인 새로운 공정의 개발이 절실히 요구된다^{6,7)}.

이외에도 재활용 방법 중 하나인 알칼리 용융(Alkali melt) 반응은 산화제인 질산나트륨(NaNO_3), 아질산나트륨(NaNO_2) 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 혼합하고, 고온에서 용융하여 텅스텐을 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4)으로 변화시킨 후 회수 및 정제하는 방법이다. 하지만 에너지 소모가 큰 고온용융 또는 산화 공정을 갖는 단점이 있다⁸⁾. 따라서 기존 연구와 비교하여 더 낮은 온도에서 효과적으로 회수 가능하고, 슬래그, 폐수 및 배기가스의 생성이 비교적 적은 친환경적 공정인 알칼리(NaNO_3 - NaOH) 용융 연구를 수행하였다^{8,9)}.

이에 본 연구에서는 알칼리염으로 산화제인 NaNO_3 와 반응 촉진제인 NaOH 를 사용하여 WC로부터 W를 회수하는 연구를 수행하였다. WC와 알칼리염을 몰비별로 혼합하고, 용융온도와 용융시간을 변화시켜 알칼리 용융의 효율을 확인하였으며, 이후 반응 생성물을 25°C,

2시간 및 슬러리 농도 10 g/L의 조건으로 고정하여 수 침출함으로써 텅스텐의 침출율을 확인하였다.

2. 실험원료 및 방법

실험에 사용된 반응원료로는 시약급의 탄화텅스텐(WC, 99.5%, Alfa Aesar, < 1 μm)을 사용하였다. 또한 알칼리 용융에 사용된 알칼리염으로 질산나트륨(NaNO_3 , 99%, DAEJUNG)을 사용하였고, 수산화나트륨(NaOH , 98%, DAEJUNG)을 반응 촉진 및 활성의 목적으로 이용하였다.

반응원료인 WC 1 g을 알칼리염과 WC: NaNO_3 : NaOH =1:2:x (x=0, 0.5, 1, 2)의 몰비별로 혼합시킨 후, 니켈 도가니에 담아 고온 전기로(electric furnace, KF-S-1001-1000, 고려전기개발, Korea)에서 용융시간 1~6시간, 승온속도 10°C/min, 용융온도 350, 400, 450, 500°C의 조건으로 변화시켜 실험하였다. 반응 후 전기로에서 도가니를 꺼내어 상온(25°C)에서 2시간 자연 냉각 처리 후 사용하였다. 수 침출은 3차 증류수(distilled water)를 이용해 2시간 동안 슬러리 농도 10 g/L, 상온(25°C)의 조건으로 진행하였다. 침출 후 고액 분리하여 분리된 침출용액을 ICP 분석함으로써 W의 정량 분석을 실시하였고, 실험원료의 W 침출율을 계산하기 위해 침출 후 잔사(residue)를 105°C에서 2시간 건조 후, 완전용해(chemical digestion) 처리하여 유도결합 플라즈마 분광기(ICP)를 통해 W를 분석하였다(Fig. 1).

W의 침출율은 식 (1)을 이용해 계산하였다. 여기서, L_W 은 W의 침출율을 나타내며, W_A 는 고액 분리 후 여과액의 W 함량, W_B 는 고액 분리 후 침출잔사를 완전 용해 후 분석된 W의 함량을 나타낸다.

$$L_W(\%) = \frac{W_A}{W_A + W_B} \times 100 \quad (1)$$

반응대상 WC의 산화거동을 알아보기 위하여 열중량 분석기(TG-DTA, Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis, DTG-60H, SHIMADZU Co., Japan)를 사용하여 분석하였다. 반응 생성물의 성상은 고분해능 X-선 회절기(HR-XRD, High Resolution X-ray Diffraction, X'pert-Pro MPD, PANalytical, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. W 성분에 대한 정량분석은 유도결합플라즈마 분광기(ICP, Inductively Coupled Plasma Spectrometer, OPTIMA 7300DV, Perkinelmer, USA)를 사용해 분석하였다.

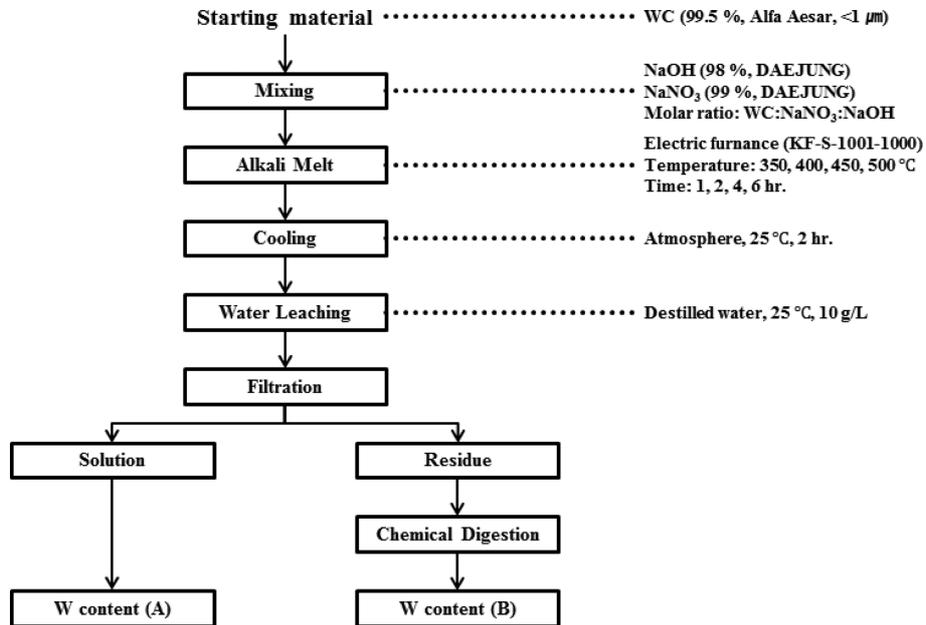
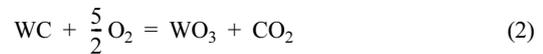


Fig. 1. The flow chart of this study.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 반응원료인 WC를 대기 분위기에서 승온속도 10°C/min로 1000°C까지 TG-DTA 분석 결과이다. Fig. 2(a)와 같이 400°C까지는 무게 변화가 크게 나타나지 않았으며, 500°C 이상부터 무게가 급격하게 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 발열 피크는 540.5°C에서 나타났으며(Fig. 2(b)), 무게 변화는 117.9 wt%로 이론적 계산(117.794 wt%)과 비슷한 결과를 확인하였

다. 이러한 결과는 400°C 이상부터는 WC가 산화 텅스텐(WO₃)으로 산화 반응이 진행되며, 식 (2)와 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



따라서 알칼리염인 NaNO₃와 NaOH의 반응 촉진 및 활성 효과를 확인하기 위하여 알칼리 용융 반응을 540.5°C 보다 낮은 온도에서 수행하였다.

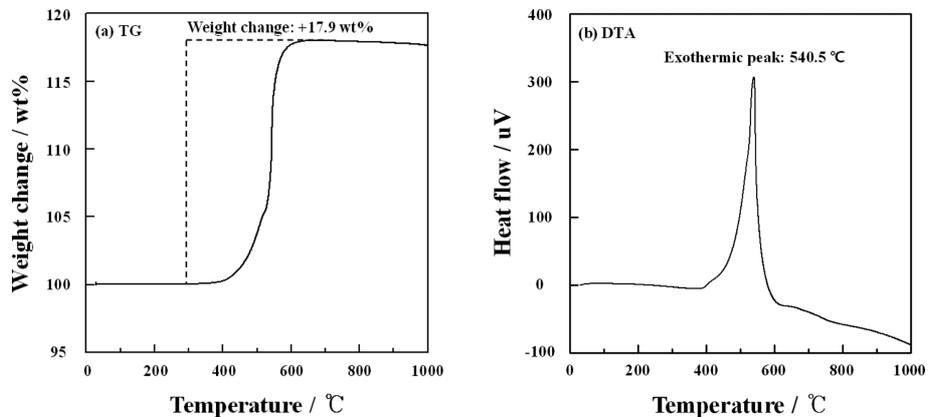


Fig. 2. TG-DTA profiles for the starting material.

3.1. WC-NaNO₃ 알칼리 용융 반응

WC-NaNO₃ 알칼리 용융 반응은 식 (3)과 같은 반응식이며, 깃스 자유에너지가 400°C에서 -1173.4 kJ/mol, 500°C에서 -1192.3 kJ/mol로 WC가 Na₂WO₄로 반응이 진행된다¹⁰⁾.

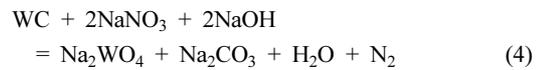


Fig. 3은 알칼리염인 NaNO₃을 WC:NaNO₃=1:2 몰비로 혼합한 후, 400°C에서 용융시간에 따른 알칼리 용융의 효과를 보기위한 반응 생성물의 XRD 분석 결과이다. 용융시간을 1, 2, 4, 6시간으로 변화하여 실험을 하였으며, 용융시간 1시간 만에 텅스텐산나트륨(Na₂WO₄)이 생성되었지만 반응원료인 WC의 피크가 확인되었다. 또한 Na₂WO₄ 피크는 용융시간의 증가와 함께 강도가 증가하였지만 반응이 완전히 이루어지지 않았다. 이것은 NaNO₃만으로는 알칼리 용융 반응이 400°C까지는 완전하게 일어나지 않음을 나타내었다. 따라서 NaNO₃와 NaOH를 혼합하여 반응 촉진 및 활성의 효과를 확인하는 실험을 수행하였다.

3.2. WC-NaNO₃-NaOH 알칼리 용융 반응

몰비 변화에 따른 알칼리 용융의 효과를 확인하기 위하여 NaNO₃와 NaOH를 WC:NaNO₃:NaOH=1:2:x

(x=0, 0.5, 1, 2) 몰비로 혼합하여 400°C에서 1시간 동안 알칼리 용융 실험을 수행하였으며, Fig. 4는 반응 생성물의 XRD 분석 결과이다. 알칼리염인 NaOH를 1당량 첨가할 때부터 WC 피크가 나타나지 않았으며, 새로운 생성물인 탄산나트륨(Na₂CO₃)의 피크를 확인하였다. 이러한 결과는 식 (4)와 같은 반응식으로 나타낼 수 있으며, 깃스 자유에너지가 400°C에서 -1268.4 kJ/mol, 500°C에서 -1278.7 kJ/mol로 WC가 Na₂WO₄로 반응이 진행된 것으로 판단된다¹⁰⁾.



이후 몰비 변화(WC:NaNO₃:NaOH=1:2:x(x=0, 0.5, 1, 2))에 따른 W 침출율을 확인하기 위하여 400°C에서 용융시간(1, 2, 4, 6시간)별 알칼리 용융된 반응 생성물을 수 침출하였으며, 몰비와 용융시간이 증가할수록 W 침출율이 높아지는 것을 확인하였다(Fig. 5). 알칼리염인 NaOH를 첨가를 하지 않았을 때는 W 침출율이 용융시간 6시간에서 63.3%로 나타났으며, NaOH를 1당량 이상 첨가할 때는 70% 이상의 침출율을 확인하였고, 최대 2당량, 용융시간 6시간에서 93.9% 침출율을 확인하였다. 이것으로 몰비가 높아질수록 알칼리 용융 반응이 효율적으로 일어났다고 판단되고, WC:NaNO₃:

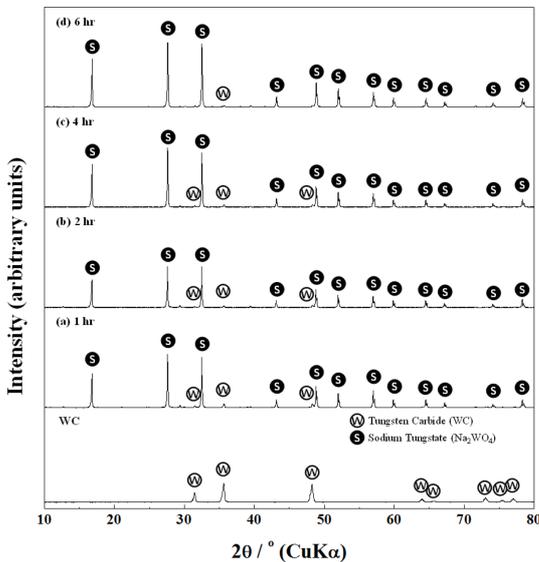


Fig. 3. XRD patterns of alkali melted products (WC:NaNO₃) with change of the melting time: (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr. (WC:NaNO₃=1:2, melting temperature: 400°C).

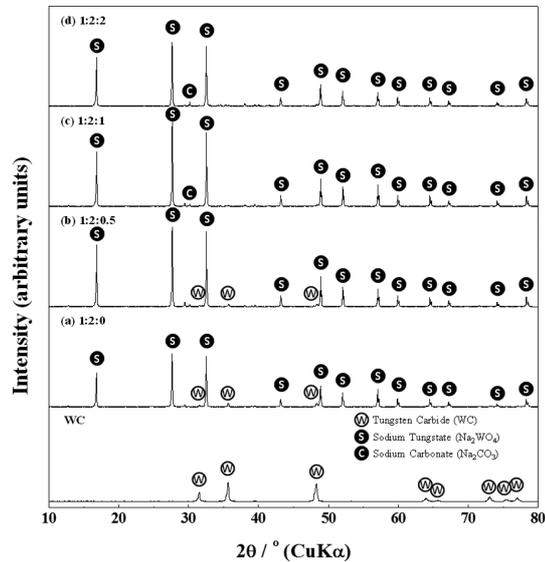


Fig. 4. XRD patterns of alkali melted products (WC:NaNO₃:NaOH) with change of the molar ratio: (a) 1:2:0, (b) 1:2:0.5, (c) 1:2:1, (d) 1:2:2 (melting temperature: 400°C, melting time: 1 hr.).

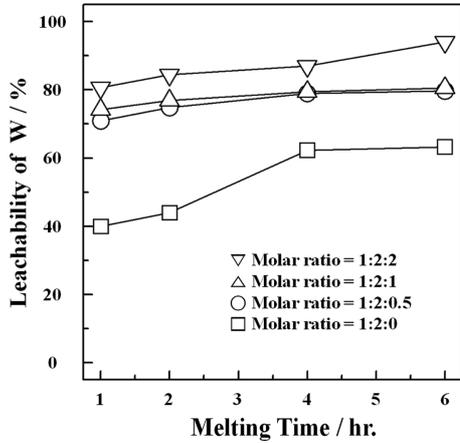


Fig. 5. Leachability of W from alkali melted products (WC:NaNO₃:NaOH) with change of the molar ratio and melting time (melting temperature: 400°C).

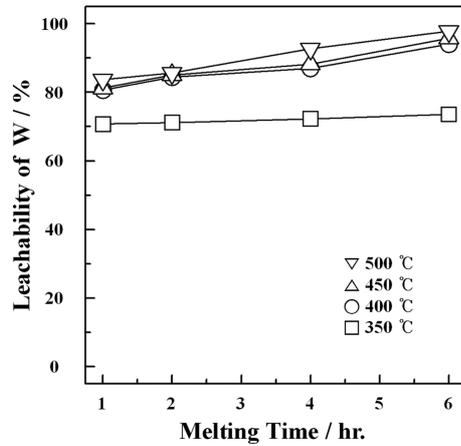


Fig. 7. Leachability of W from alkali melted products (WC:NaNO₃:NaOH) with change of the melting temperature and melting time (WC:NaNO₃:NaOH=1:2:2).

NaOH=1:2:2의 몰비가 가장 적절하였다.

알칼리 용융에서 온도 변화에 따른 반응 효과를 확인하기 위하여 NaNO₃와 NaOH를 WC:NaNO₃:NaOH=1:2:2의 몰비로 혼합한 후, 각각 350, 400, 450, 500°C 온도에서 용융시간(1, 2, 4, 6시간)별 알칼리 용융 실험을 진행하였다. Fig. 6은 용융시간 1시간 동안 알칼리 용융된 반응 생성물의 XRD 분석 결과로 용융온도와

상관없이 모든 조건에서 WC가 Na₂WO₄로 변화가 가능함을 알 수 있었다. 반응 생성물의 W 침출율을 확인하기 위해 수 침출을 진행하였으며, W 침출율은 용융 온도 350°C, 용융시간 6시간에서 73.5%이고, 최대 W 침출율 용융온도 500°C, 용융시간 6시간에서 97.8%로 온도가 증가할수록 W 침출율이 증가하는 경향을 확인하였다(Fig. 7). 또한 반응식 (4)에 의한 반응보다는 Na₂CO₃의 분해가 일어나는 온도에서 W의 수 침출율이 향상되는 것을 알 수 있었다¹¹⁾.

위와 같은 실험을 통하여 WC의 알칼리 용융된 반응 생성물을 수 침출함으로써 W를 회수에 있어서 최대 침출 조건은 몰비 WC:NaNO₃:NaOH=1:2:2, 용융온도 500°C, 용융시간 6시간임을 알 수 있었다.

4. 결 론

WC를 알칼리염인 NaNO₃와 NaOH를 혼합한 후 식 (4)와 같은 반응식을 토대로 알칼리 용융하여 Na₂WO₄로 변화시켰으며, 알칼리 용융된 반응 생성물을 수 침출함으로써 텨스텐을 회수하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) WC가 알칼리 용융을 통해 Na₂WO₄로 변화된 것을 XRD 분석을 통해 확인하였으며, 이것을 수 침출하여 텨스텐을 액 증으로 회수 가능할 것이라고 판단된다.
- 2) 알칼리 용융 반응에 사용되는 알칼리염인 NaNO₃만 사용하였을 경우에는 침출율 63.3%로 낮았지만,

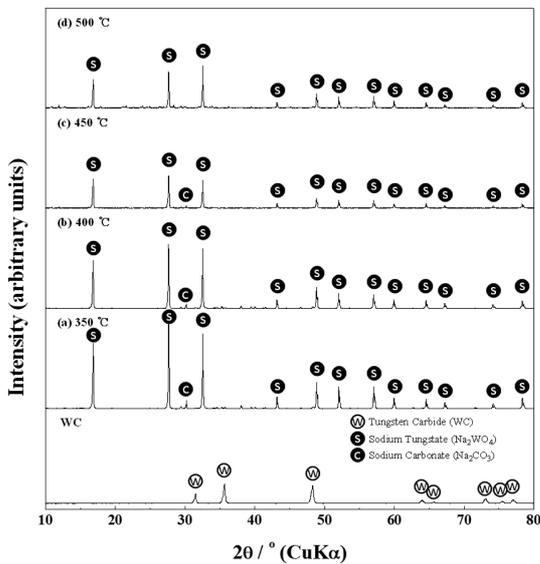


Fig. 6. XRD patterns of alkali melted products (WC:NaNO₃:NaOH) with change of the melting temperature: (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C (WC:NaNO₃:NaOH=1:2:2, melting time: 1 hr).

NaNO₃와 NaOH를 혼합하여 반응한 경우에는 최대 침출율을 97.8%를 확인하였다. 이는 NaNO₃와 NaOH를 혼합하여 알칼리 용융을 할 경우 반응열을 증가시킴으로써 NaOH가 반응 촉진제의 작용을 하는 것을 확인하였다.

3) WC의 알칼리 용융에서 몰비가 증가할수록 텅스텐의 침출율이 증가하였으며, 용융 온도와 시간이 증가할수록 텅스텐의 침출율이 증가하였다. 텅스텐을 회수하는 최적조건은 몰비 WC:NaNO₃:NaOH=1:2:2, 용융 온도 500°C, 용융시간 6 시간으로 최대 텅스텐의 침출이 가능함을 확인하였다.

4) 폐 초경합금에서 텅스텐을 회수하는 알칼리 용융 연구에서 알칼리염인 NaNO₃와 NaOH를 혼합하여 용융함으로써 수 침출로 텅스텐 성분 침출율을 향상시키고, 용융온도를 낮추는 효과가 발현됨을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.20165010100810). 2017년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-520170162). 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: 2016002230002).

References

1. J. R. Lee et al., 2017 : *A New Recycling Process for Tungsten Carbide Soft Scrap That Employs a Mechanochemical Reaction with Sodium Hydroxide*, Metals, 7(7), pp. 230-238.
2. J. W. Song et al., 2012 : *Industrial Supply Chain Trend of Domestic Tungsten*, J. Kor. Powd. Met. Inst., 19(1), pp. 79-86.

3. L. Luo et al., 2004 : *Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap*, Hydrometallurgy, 72, pp. 1-8.
4. J. A. Kim et al., 2011 : *Fundamental Study on Recovery of WC from Hardmetal Sludge by Using Mineral Processing*, Materials Transactions, 52(7), pp. 1471-1476.
5. J. H. Kim et al., 2010 : *Recovery of Tungsten from WC-Co Hardmetal Sludge by Aqua regia Treatment*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 19(4), pp. 41-50.
6. J. R. Lee et al., 2016 : *Leaching Behavior of Al, Co and W from the Al-Alloying Treated WC-Co Tool as a New Recycling Process for WC Hard Scrap*, Metals, 6(8), pp. 174-183.
7. J. K. Jeong et al., 2012 : *Trend on the Recycling Technologies for the used Tungsten Carbide (WC) by the Patent and Paper Analysis*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 21(1), pp. 82-92.
8. Y. Zhang et al., 2010 : *Decomposition of chromite ore by oxygen in molten NaOH-NaNO₃*, Int. J. Miner. Process., 95, pp. 10-17.
9. D. Wang et al., 2016 : *Decomposition Kinetics of Titania Slag in Eutectic NaOH-NaNO₃ System*, Metall. Mater. Trans. B, 47(1), pp. 666-674.
10. B. F. Dmitruk et al., 1997 : *Thermodynamics of Tungsten Carbide Decomposition by Molten Salts*, Inorg. Mater., 33(9), pp. 1072-1075.
11. H. R. Kim et al., 2012 : *Leaching of Vanadium and Tungsten from Spent SCR Catalysts for De-NO_x by Soda Roasting and Water Leaching Method*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 21(6), pp. 65-73.

김 수 윤



- 강원대학교 에너지자원공학과 공학사
- 현재 강원대학교 자원에너지시스템공학과 석사과정

김 병 진



- 강원대학교 에너지자원공학과 공학사
- 현재 강원대학교 자원에너지시스템공학과 석사과정

이 재 령



- 한양대학교 자원공학과 공학사
- 한양대학교 자원공학과 공학석사
- 일본 동북대학 재료공학과 공학박사
- 현재 강원대학교 자원에너지시스템공학과 부교수