



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2015년12월31일  
(11) 등록번호 10-1581860  
(24) 등록일자 2015년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 41/00 (2006.01) B01D 21/18 (2006.01)  
C22B 34/30 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0028231  
(22) 출원일자 2014년03월11일  
심사청구일자 2014년03월11일  
(65) 공개번호 10-2015-0106126  
(43) 공개일자 2015년09월21일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004002927 A\*  
KR1020100024032 A  
KR1020050021821 A  
KR100426561 B1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국세라믹기술원  
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)  
(72) 발명자  
피재환  
경기도 광주시 도척면 도척로 404-6 (광주근형심포니아파트) 107동 903호  
김근희  
경기도 이천시 마장면 오천로 152-20 101호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김정수

전체 청구항 수 : 총 9 항

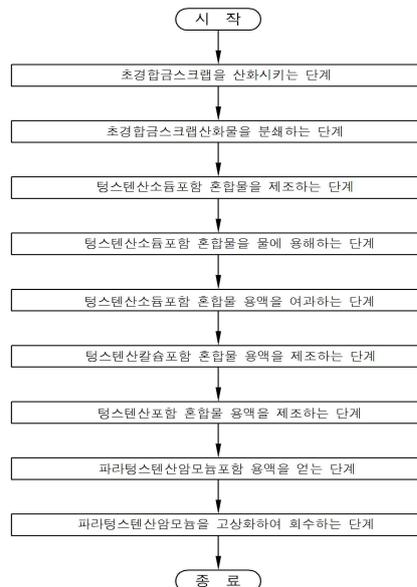
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라티нг스텐산암모늄 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명에 따른 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라티нг스텐산암모늄 제조방법은 (a) 초경합금 스크랩을 하소(calcination) 및 산화시키는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 초경합금 스크랩 산화물을 분쇄하는 단계; (c) 상기 단계 (b)에서 분쇄된 상기 초경합금 스크랩 산화물과 고상의 플럭스(flux)를 혼합한 후 가열하여 소듐(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물을 제조하는 단계; (d) 상기 단계 (c)를 통해 제조된 상기 소듐 텡스테이트 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물을 물( $\text{H}_2\text{O}$ )에 용해하는 단계; (e) 상기 단계 (d)에서 얻어진 상기 소듐 텡스테이트 포함 혼합물 용액을 여과하는 단계; (f) 상기 단계 (e)에서 여과된 상기 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물 용액에 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )을 첨가하고 가열하여 텡스텐산칼슘( $\text{CaWO}_4$ ) 포함 용액을 제조하는 단계; (g) 상기 단계 (f)에서 제조된 상기 텡스텐산칼슘포함 용액에 산(acid)을 첨가하고 가열하여 텡스텐산( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 포함 용액을 제조하는 단계; (h) 상기 단계 (g)에서 제조된 상기 텡스텐산포함 용액에 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 첨가하여 파라텡스텐산암모늄(ammonium paratungstate, APT:  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 포함 용액을 얻는 단계; 및 (i) 상기 파라텡스텐산암모늄 포함 용액에서 파라텡스텐산암모늄을 고상화하여 회수하는 단계를 포함한다.

본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 건식 공정과 습식 공정을 복합적으로 이용하여 고순도의 파라텡스텐산암모늄을 제조할 수 있으며, 생산된 파라텡스텐산암모늄 및 그 반응 중간 생성물을 이용하여 산업현장에서 즉시 이용이 가능한 화합물을 제조할 수 있다.

(72) 발명자

**김성원**

서울특별시 강동구 고덕로 210 (명일동, 삼익그린아파트) 502-1308

**김유진**

경기도 용인시 기흥구 동백3로60번길 3-12 (중동)

**김형태**

서울특별시 서초구 신반포로 270 (반포동, 반포자이아파트) 105동 1602호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0002628

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 광역경제권연계협력사업

연구과제명 텡스텐자원 Up-Cycling을 통한 초경 산업생태계 구축사업

기 여 율 1/1

주관기관 (재)강원테크노파크

연구기간 2013.08.01 ~ 2014.04.30

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- (a) 초경합금 스크랩을 하소(calcination) 및 산화시키는 단계;
  - (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 초경합금 스크랩 산화물을 분쇄하는 단계;
  - (c) 상기 단계 (b)에서 분쇄된 상기 초경합금 스크랩 산화물과 고상의 플럭스(flux)를 혼합한 후 가열하여 소듐 텅스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물을 제조하는 단계;
  - (d) 상기 단계 (c)를 통해 제조된 상기 소듐 텅스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물을 물( $\text{H}_2\text{O}$ )에 용해하는 단계;
  - (e) 상기 단계 (d)에서 얻어진 상기 소듐 텅스테이트 포함 혼합물 용액을 여과하는 단계;
  - (f) 상기 단계 (e)에서 여과된 상기 소듐 텅스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물 용액에 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )을 첨가하고 가열하여 텅스텐산칼슘( $\text{CaWO}_4$ ) 포함 용액을 제조하는 단계;
  - (g) 상기 단계 (f)에서 제조된 상기 텅스텐산칼슘포함 용액에 산(acid)을 첨가하고 가열하여 텅스텐산( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 포함 용액을 제조하는 단계;
  - (h) 상기 단계 (g)에서 제조된 상기 텅스텐산포함 용액에 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 첨가하여 파라텅스텐산암모늄(ammonium paratungstate, APT:  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}5\text{H}_2\text{O}$ ) 포함 용액을 얻는 단계; 및
  - (i) 상기 파라텅스텐산암모늄 포함 용액에서 파라텅스텐산암모늄을 고상화하여 회수하는 단계;를 포함하되,
- 상기 단계 (c)에서는 500 ~ 1200 °C의 온도로 가열하여 상기 초경합금 스크랩 산화물에 존재하는 텅스텐과 상기 나트륨 포함 염이 반응하여 소듐 텅스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )를 생성하는 것을 특징으로 하는 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (a)는, 초경합금 스크랩을 하소하여 산화물로 전환하는 단계로서, 5 ~ 50 l/min 농도로 공기 주입량, 700 ~ 1600 °C의 반응온도, 1 ~ 30 시간의 반응시간 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (b)는 분쇄기를 이용하여 초경합금 산화물을 분쇄하는 단계로서 유성밀, 제트 밀(Jet mill) 및 조롤 크러셔(Jaw-roll crusher) 중 선택되는 1종 이상의 분쇄방법을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 4**

제 3항에 있어서,

분쇄된 상기 초경합금 산화물은 입도가 0.1 ~ 1000 μm 범위인 것을 특징으로 하는 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 플럭스는 나트륨 포함 염으로서  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  및  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폐조경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텨스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (g)에서, 상기 소듐 텨스테이트 포함 혼합물 용액에서 여과하여 분리된 고휘 잔사는 산화 텨스텐 ( $\text{W}_2\text{O}_7$ ), 산화 코발트( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) 및 텨스텐산코발트( $\text{Co}_2\text{W}_8\text{O}_{21}$ ) 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폐조경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텨스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (g)에서 사용되는 산은 염산, 질산, 황산 또는 왕수로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폐조경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텨스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (i)는 파라텨스텐산암모늄염 포함 용액을 80 ~ 500 ℃ 범위의 온도로 가열하여 암모니아 및 물을 제거하여 고상화된 파라텨스텐산암모늄을 얻는 단계인 것을 특징으로 하는 폐조경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텨스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 10**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (i)를 거쳐 고상화 된 파라텨스텐산 입자는 입도가 10 ~ 200 μm 범위인 것을 특징으로 하는 폐조경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텨스텐산암모늄 제조방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폐조경합금 스크랩에 함유되어 있는 텨스텐을 추출하여 고순도의 파라텨스텐산암모늄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 초경합금이란 금속의 경도가 대단히 높은 원소 주기율표 상의 IV·V·VI족의 전이금속 탄화물 등의 경질상 분말과 인성이 우수한 Fe, Co, Ni 등의 철족 금속 분말을 함께 소결하여 만든 합금으로서, 실온부터 고온까지 기계적 성질이 특히 우수하여 절삭공구, 내마모 부품 및 금형 등에 사용되고 있는 WC-Co계 합금을 대표적인 예 들 수 있다.

[0003] 이러한 초경합금 제품은 사용하는 과정에서 부서지거나 부러지고 수명이 다하여 스크랩이 발생하게 되고, 초경합금을 이용한 공구 및 제품을 제조하는 과정에서도 많은 양의 슬러지가 발생하게 된다.

- [0004] 이러한 초경 스크랩 및 슬러지는 많은 양의 텅스텐(WC) 및 코발트(Co) 와 같은 이용 가능한 자원을 다량 함유하고 있어 이러한 스크랩 및 슬러지를 재활용하는 것은 자원의 유효이용 측면에서 매우 중요하며, 경제적인 가치도 충분히 가지고 있는 것으로 사료된다.
- [0005] 종래에 이것들의 폐기 초경합금로부터 회소 자원의 유효 활용의 견지로부터 여러 가지 회수 방법이 행해지고 있으며, 예를 들면 폐초경합금을 용융 아연 중에 침적하여 아연 아말감화하고, 그 후 진공 증류법에 의하여 상기한 아연을 제거하고 상기 폐초경합금을 복합 분체로서 회수하는 방법, 혹은 상기한 폐초경합금을 극저온에서 냉각시켜 취화 시킨 후에 분쇄시켜 복합 분체로서 회수하는 방법 등이 있다.
- [0006] 그러나 이러한 방법 들은 대량의 아연을 사용하기 때문에 공해 환경 문제가 있음과 동시에, 공정이 복잡하고 더욱이 설비비용도 현저히 높으며, 회수 코스트에 비해서는 재생된 공구류의 성능도 그다지 좋지 않다.
- [0007] 한편, 극저온에서 폐기 초경 합금을 냉각함에 의하여 폐기 초경합금을 취화시켜 분쇄하는 방법이 있으나 이 경우도 분쇄에 필요한 에너지가 매우 크기 때문에 분쇄기가 조기에 수명에 달하는 문제가 있었다.
- [0008] 또한, 종래의 폐기 초경 합금의 재생 처리에서는, 산용액 처리 후에 텅스텐을 알칼리로 추출하는 방법이나, 아연욕에서 처리한 후에 산용액 처리를 행하여 WC 분말을 회수하는 방법이 알려져 있지만, 이것들의 방법에서는 모두가 복잡한 화학적 처리를 필요로 한다.
- [0009] 또한, 폐기 초경 합금을 미세 분쇄하는 방법도 알려져 있지만, 이것을 위하여는 특수한 파쇄기가 필요하여 장치도 고가인 문제가 있었다.
- [0010] 또한, 폐초경합금을 회수하여 고온에서 산화시키고 불밀공정을 통해 파우더형태로 만들어 고체탄소 환원/탄화 과정을 거쳐 회수하는 방법도 알려져 있지만, 회수된 초경공구의 경도가 낮고 회수 효율이 높지않아 텅스텐을 회수하여 재활용하는 고효율의 방법을 찾기 위한 연구가 계속 진행되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허: 10-2012-0055372 (공개일: 2013.07.03)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허: 10-2013-0073507 (공개일: 2013.07.03)
- (특허문헌 0003) 한국공개특허: 10-2011-0029509 (공개일: 2011.03.23)
- (특허문헌 0004) 한국공개특허: 10-2008-0110403 (공개일: 2008.12.18)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0012] 본 발명은 폐초경합금을 이용하여 고순도의 파라텅스텐산암모늄(ammonium paratungstate, APT:  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )을 제조하기 위한 것으로 건식 공정과 습식 공정을 복합적으로 적용하여 저농도의 산을 이용하여 환경부담을 줄이고 텅스텐의 회수율을 증대시킬 수 있는 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법을 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따르면, (a) 초경합금 스크랩을 하소(calcination) 및 산화시키는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 초경합금 스크랩 산화물을 분쇄하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 분쇄된 상기 초경합금 스크랩 산화물과 고상의 플럭스(flux)를 혼합한 후 가열하여 소듐 텅스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물을 제조하는 단계, (d) 상기 단계 (c)를 통해 제조된 상기 소듐 텅스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물을 물( $\text{H}_2\text{O}$ )

0)에 용해하는 단계, (e) 상기 단계 (d)에서 얻어진 상기 소듐 텡스테이트 포함 혼합물 용액을 여과하는 단계, (f) 상기 단계 (e)에서 여과된 상기 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물 용액에 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )을 첨가하고 가열하여 텡스텐산칼슘( $\text{CaWO}_4$ ) 포함 용액을 제조하는 단계, (g) 상기 단계 (f)에서 제조된 상기 텡스텐산칼슘포함 용액에 산(acid)을 첨가하고 가열하여 텡스텐산( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 포함 용액을 제조하는 단계, (h) 상기 단계 (g)에서 제조된 상기 텡스텐산포함 용액에 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 첨가하여 파라텡스텐산암모늄(ammonium paratungstate, APT:  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}5\text{H}_2\text{O}$ ) 포함 용액을 얻는 단계 및 (i) 상기 파라텡스텐산암모늄 포함 용액에서 파라텡스텐산암모늄을 고상화하여 회수하는 단계를 포함하는 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텡스텐산암모늄 제조방법을 제안한다.

- [0014] 또한, 상기 단계 (a)는 초경합금 스크랩을 하소시켜 산화물로 전환하는 단계로서, 상기 5 ~ 50 ℓ/min 공기 주입량, 700 ~ 1600 ℃의 반응온도, 1 ~ 30 시간의 반응시간 하에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 상기 단계 (b)는 분쇄기를 이용하여 초경합금 산화물을 분쇄하는 단계로서 유성밀, 제트 밀(Jet mill) 및 조롤크러셔(Jaw-roll crusher) 중 선택되는 1종 이상의 분쇄방법을 통해 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 분쇄된 상기 초경합금 산화물은 입도가 0.1 ~ 1000 μm 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 상기 플럭스는 나트륨 포함 염으로서  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  및  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 상기 단계 (c)에서는 500 ~ 1200 ℃의 온도로 가열하여 상기 초경합금 스크랩 산화물에 존재하는 텡스텐과 상기 나트륨 포함 염이 반응하여 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )를 생성하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 단계 (g)에서, 상기 소듐 텡스테이트 포함 혼합물 용액에서 여과하여 분리된 고형 잔사는 산화 텡스텐( $\text{WO}_3$ ), 산화 코발트( $\text{CoO}_2$ ) 및 텡스텐산코발트( $\text{CoWO}_4$ ) 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 단계 (g)에서 사용되는 산은 염산, 질산, 황산 또는 왕수로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 단계 (i)는 파라텡스텐산암모늄염 포함 용액을 80 ~ 500 ℃범위의 온도로 가열하여 암모니아 및 물을 제거하여 고상화된 파라텡스텐산암모늄을 얻는 단계인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 단계 (i)를 거쳐 고상화 된 파라텡스텐산 입자는 입도가 10 ~ 200 μm범위인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 그리고 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 파라텡스텐산암모늄을 500 ℃이상으로 가열하여 열분해를 이용해 제조한 산화텡스텐( $\text{WO}_3$ )을 제안한다.
- [0024] 그리고 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 파라텡스텐산암모늄을 이산화탄소, 흑연, 또는 메탄과 반응시켜 제조한 탄화텡스텐(WC)을 제안한다.

**발명의 효과**

- [0025] 본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 건식 공정과 습식 공정을 복합적으로 이용하여 고순도의 파라텡스텐산암모늄을 제조할 수 있으며, 생산된 파라텡스텐산암모늄 및 그 반응 중간생성물을 이용하여 산업현장에서 즉시 이용이 가능한 화합물 제조에 사용할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 flux digestion방법으로 각각의 공정별로 첨가하는 반응물의 반응비율, 온도 및 반응시간이 최적화된 본 발명의 제조방법을 통해 효율적으로 파라텡스텐산암모늄을 생산할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0027] 도 1은 본 발명에 따른 폐초경합금 스크랩을 이용한 고순도 파라텡스텐산암모늄 제조방법에 대한 공정도이다.
- 도 2는 본원 실시예에서 사용된 각종 폐초경합금 샘플의 외관을 보여주는 사진이다.
- 도 3은 본원 실시예에서 사용된 각종 폐초경합금 샘플에 대한 XRF 분석 및 XRD 분석 결과이다.

도 4는 본원 실시예에서 공기 주입량, 온도 및 산화시간에 따른 각 폐초경합금 샘플의 산화율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본원 실시예에서 최대 산화율을 나타내는 산화조건에서 산화된 각 샘플 및 그 분쇄물의 외관을 보여주는 사진이다.

도 6은 본원 실시예에서 최대 산화율을 나타내는 산화조건에서 산화된 각 샘플에 대한 XRD 분석 결과이다.

도 7은 본원 실시예에서 산화된 폐초경합금 샘플의 분쇄 후 50 메쉬(mesh) 또는 100 메쉬로 체가름해서 얻어진 분쇄물을 600에서 1시간 동안 flux digestion을 수행해 형성된 생성물에 대한 XRD 분석 결과이다.

도 8은 본원 실시예에서 소듐 텅스테이트 포함 혼합물을 증류수(distilled water)에 용해시킨 후 여과하여 소듐 텅스테이트 용액 및 부산물을 분리하는 과정을 보여주는 사진이다.

도 9는 본원 실시예에서 분리된 소듐 텅스테이트 용액을 대상으로 측정된, 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 함량 및 입도에 따른 소듐 텅스테이트 혼합물 용액의 용해율을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 고순도의 파라텅스텐산암모늄 제조방법에 따른 공정시스템을 모식적으로 보여주는 개념도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0028] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예의 상세한 설명은 첨부된 도면들을 참조하여 설명할 것이다.
- [0029] 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0030] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다.
- [0032] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 이하에서, 본 발명에 따른 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0034] 본 발명은 텅스텐화합물을 포함하는 초경합금으로부터 조성 금속인 텅스텐을 회수하는 방법에 관한 것으로, 특히 사용 완료되어 폐기되었거나 텅스텐 포함 소재를 이용한 상품 생산과정 중 발생할 수 있는 슬러지나 스크랩을 재활용하는 유효 이용에 관한 것이다.
- [0035] 이러한 초경재료 제품을 사용하는 과정에서 부서지거나 부러지고 수명이 다한 스크랩이 발생하게 되고 또한 초경재료를 이용한 공구 및 제품을 제조하는 과정에서 많은 양의 슬러지가 발생하게 된다.
- [0036] 이러한 초경 스크랩 및 슬러지는 많은 양의 텅스텐(WC) 및 코발트(Co) 등의 이용 가능한 자원을 다량 함유하고 있어 이러한 스크랩 및 슬러지를 재활용하는 것은 자원의 유효이용 측면에서 매우 중요하며, 경제적인 가치도 매우 높다.

- [0037] 본 발명에 따른 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텡스텐산암모늄 제조방법은, 소듐 텡스테이트소듐 텡스 테이트소듐 텡스테이트소듐 텡스테이트소듐 텡스테이트(a) 초경합금 스크랩을 하소(calcination) 및 산화시키는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 초경합금 스크랩 산화물을 분쇄하는 단계; (c) 상기 단계 (b)에서 분쇄된 상기 초경합금 스크랩 산화물과 고상의 플럭스(flux)를 혼합한 후 가열하여 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물 을 제조하는 단계; (d) 상기 단계 (c)를 통해 제조된 상기 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물을 물( $\text{H}_2\text{O}$ )에 용 해하는 단계; (e) 상기 단계 (d)에서 얻어진 상기 소듐 텡스테이트 포함 혼합물 용액을 여과하는 단계; (f) 상 기 단계 (e)에서 여과된 상기 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물 용액에 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )을 첨가하고 가열하여 텡스텐산칼슘( $\text{CaWO}_4$ ) 포함 용액을 제조하는 단계; (g) 상기 단계 (f)에서 제조된 상기 텡스텐산칼슘포함 용액에 산(acid)을 첨가하고 가열하여 텡스텐산( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 포함 용액을 제조하는 단계; (h) 상기 단계 (g)에서 제조된 상기 텡스텐산포함 용액에 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 첨가하여 파라텡스텐산암모늄(ammonium paratungstate, APT:  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}5\text{H}_2\text{O}$ ) 포함 용액을 얻는 단계; 및 (i) 상기 파라텡스텐산암모늄 포함 용액에서 파라텡스텐산암모늄을 고상화하여 회수하는 단계를 포함하며, 이하에서 상기 단계 (a) 내지 (i)에 대해서 상세히 설명한다.
- [0038] 상기 단계 (a)는 초경합금 스크랩을 고농도 산소 존재하에서 하소시켜 질삭유 등의 유기화합물을 제거함과 동시 에, 코발트 및/또는 텡스텐 산화물을 형성시키는 단계로서, 구체적으로, 1 ~ 50 l/min의 산도 농도 및 700 ~ 1600 °C의 온도 하에서 1 ~ 30 시간 동안 유지하여 산화 텡스텐( $\text{WO}_3$ ) 산화 코발트( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), 텡스텐산코발트 ( $\text{CoWO}_4$ ) 등과 같은 산화물을 형성시킨다.
- [0039] 상기한 바와 같은 산화과정은 텡스텐이 반응성이 작은 금속으로, 실온에서는 산소, 산, 알칼리와 잘 반응하지 않지 만, 400 °C 이상에서는 공기 중에서 산화되며, 이는 텡스텐이 고온에서는 다른 여러 비금속 원소들과도 반응 하기 때문이다.
- [0040] 그리고, 상기 단계 (b)는, 분쇄기를 이용하여 초경합금 산화물을 분쇄하는 단계로 유성밀, 제트 밀(Jet mill) 및 조롤크리셔(Jaw-roll crusher) 등과 같은 기계적 분쇄방법을 이용하여 산화된 초경합금 스크랩을 입도가 0.1 ~ 1000  $\mu\text{m}$  범위로 미세하게 분쇄하여 플럭스 파우더와 혼합이 용이하고 반응 표면적을 넓힐 수 있도록 초경합금 산화물을 파쇄한다.
- [0041] 또한, 상기 단계 (c)는 상기 단계 (b)에서 분쇄된 상기 초경합금 스크랩 산화물과 고상의 플럭스(flux)를 혼합 한 후 가열하여 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )포함 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 고상의 플럭스는 탄산나트륨 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ ), 황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 또는 알민산소다( $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ) 등과 같은 나트륨 포함 염이다.
- [0042] 이때, 상기 초경합금 스크랩 산화물과 고상의 플럭스(flux)를 혼합하여 반응을 일으키기 위해서는 반응 온도를 500 ~ 1200 °C 범위로 가열하여야 하며 가열을 통해 상기 초경합금 스크랩 산화물에 존재하는 텡스텐과 상기 나 트륨 포함 염이 반응하여 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )으로 전환된다.
- [0043] 그리고, 상기 단계 (d)에서는 단계 (c)를 통해 제조된 상기 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) 포함 혼합물에 물을 첨가하 여 소듐 텡스테이트를 용해시키는 단계로서, 소듐 텡스테이트는 텡스텐산에 나트륨염이 결합된 상태로서 친수성 을 가지기 때문에 물에 용해될 수 있다.
- [0044] 참고로, 상기 소듐 텡스테이트( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )은 폴린-시오칼토 시약(Folin-Ciocalteu reagent)의 조제에 쓰이기도 하 는데, 이 시약은 포스포몰리브데넘산염(phosphomolybdate)과 포스포텡스텐산염(phosphotungstate)의 혼합물로 단백질의 정량에 사용되며 본 발명의 따른 제조방법의 중간체를 이용해서도 다양한 화합물을 제조할 수 있다.
- [0045] 다음으로, 상기 단계 (e)에서는 단계 (d)에서 얻어진 소듐 텡스테이트 포함 혼합물 용액을 여과(filtration)를 통해 용해된 소듐 텡스테이트를 불용성 성분을 분리하는 단계이다.

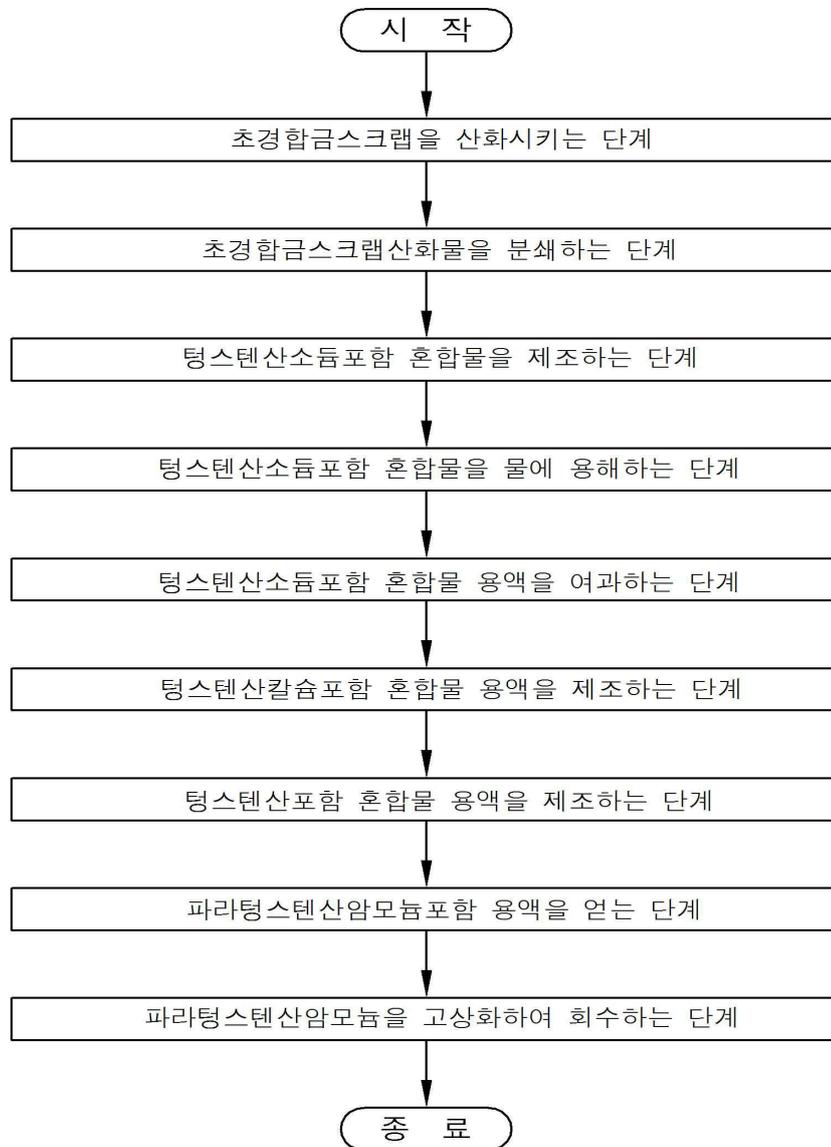
- [0046] 즉, 본 단계에서는 여과를 통해 소듐 텅스테이트 포함 혼합물 용액으로부터 산화 텅스텐( $WO_3$ ) 산화 코발트( $CoO_2$ ), 텅스텐산코발트( $CoWO_4$ ) 등과 같은 다양한 불용성 금속 부산물을 분리하여 소듐 텅스테이트 포함 용액을 얻을 수 있게 된다.
- [0047] 한편, 본 단계에서 여과되지 않고 분리된 고형 잔사 중 코발트 포함 금속 부산물의 경우에는 이를 무기산으로 용해시킨 후 용액 중에 함유된 불순물을 제거하고 용액 중의 코발트 성분만을 유기용매로 추출한 순수한 코발트 화합물을 제조하여 높은 회수율로 코발트를 분리 또는 정제할 수 있다.
- [0048] 그리고, 상기 단계 (f)는 상기 단계 (e)에서 여과되어 얻은 상기 소듐 텅스테이트( $Na_2WO_4$ )포함 혼합물 용액에 염화칼슘( $CaCl_2$ )을 첨가하고 가열하여 텅스텐산칼슘( $CaWO_4$ )을 형성시켜 상기 텅스텐산칼슘 포함 용액을 제조하는 단계로서, 상기 텅스텐산칼슘( $CaWO_4$ )은 텅스텐산염의 형태로서 텅스텐산( $H_2WO_4$ )을 생성하기 위한 중간체이다.
- [0049] 그리고, 상기 단계 (g)는 상기 단계에서 생성된 텅스텐산칼슘포함 용액에 염산, 질산, 황산 또는 왕수 등과 같은 산 용액을 가하여 텅스텐( $H_2WO_4$ )산을 형성시키는 단계로서, 상기한 텅스텐산칼슘이 산과 반응하여 물에 녹지 않는 텅스텐산을 형성하여 수용액 상에서 침전으로 분리된다.
- [0050] 다음으로, 상기 단계 (h)는 단계 (g)에서 제조된 상기 텅스텐산 포함 용액에 암모니아( $NH_4OH$ )를 가하여 파라텅스텐산암모늄(ammonium paratungstate, APT:  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ )을 형성시키고 파라텅스텐산암모늄 포함 용액을 얻는 단계로서, 상기 단계 (h)는 텅스텐산을 암모니아 용액을 이용하여 텅스텐산을 농축시켜 본 발명에서 목적하는 파라텅스텐산 암모늄을 형성하기 위한 단계이다.
- [0051] 마지막으로, 상기 단계 (i)는 상기 파라텅스텐산암모늄 포함 용액에서 파라텅스텐산암모늄을 고상화하여 회수하는 단계로서 80 ~ 500 °C 범위의 온도로 가열하여 암모니아 및 물을 제거하여 파라텅스텐산암모늄을 고상화하여 파라텅스텐산암모늄 분말을 얻는 단계로서, 상기 파라텅스텐산암모늄 분말은 10 ~ 200  $\mu m$ 의 입도를 가질 수 있다.
- [0052] 참고로, 파라텅스텐산암모늄 분말 제조시 600 °C 이상의 고온으로 가열하면, 대기 중 산소와 반응하여 산화텅스텐( $WO_3$ )이 생성될 수 있으므로 본 발명에 따른 파라텅스텐산암모늄을 고상화하는 단계는 600 °C보다 저온에서 고상화처리한다.
- [0053] 상기와 같이 본 발명에 따른 폐조경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법을 이용하여 제조된 파라텅스텐산암모늄 또는 텅스텐산/파라텅스텐산암모늄 혼합물을 고온으로 가열하여 열분해를 통해 산화텅스텐( $WO_3$ )을 제조할 수 있다.
- [0054] 또한, 상기와 같이 본 발명에 따른 폐조경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법을 이용하여 제조된 파라텅스텐산암모늄을 이산화탄소, 흑연, 메테인 또는 기타 탄화수소와 반응시켜 텅스텐산카바이드(WC)를 제조할 수 있다.
- [0055] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0056] 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니다.

- [0057] <실시예>
- [0058] 먼저 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 폐초경합금 스크랩을 이용한 고순도 파라텡스텐산암모늄 제조방법에 대한 공정에 관한 공정도이다.
- [0059] 이하, 도 1을 참조하여 아래의 과정을 나열하여 본 발명의 실시예에 따른 폐초경합금 스크랩을 이용한 고순도 파라텡스텐산암모늄 제조방법에 대해 설명한다.
- [0060] (1) 폐초경합금 스크랩 산화
- [0061] 본 실시예에 따른 폐초경합금 스크랩을 이용한 고순도 파라텡스텐산암모늄 제조방법에 사용하기 위해 다양한 형상(mold, bar, triangle, lozenge, circle)의 폐초경합금 샘플을 준비하였으며(도 2 참조), 각 샘플의 구성 원소 및 결정상을 확인하기 위해 XRF 분석 및 XRD 분석을 실시하였다(도 3 참조).
- [0062] 상기 폐초경합금 샘플을 산화시키기 위해서 도가니에 상기 폐초경합금 샘플을 넣고 0.3m<sup>3</sup> 규격의 전기로에서 5 ~ 20 ℓ/min로 공기를 주입하면서 1100 ~ 1200 ℃ 범위에서 2 ~ 20 시간 동안 하소 및 산화를 수행하였으며, 도 4에 공기 주입량, 온도 및 산화시간에 따른 각 샘플의 산화율을 나타내었다. 도 4로부터 20 ℓ/min의 공기 주입량, 1100℃의 산화온도 및 20 시간의 산화시간으로 산화를 수행할 경우 모든 샘플에서 가장 높은 산화율을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0063] 상기 최대 산화율을 나타내는 산화조건에서 산화된 각 샘플 및 그 분쇄물의 외관을 도 5에 나타내었고, 도 6에는 각 샘플에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸다.
- [0064] 도 6으로부터 모든 샘플에서 산화를 통해 산화 텡스텐(WO<sub>3</sub>) 및 텡스텐산코발트(CoWO<sub>4</sub>)이 형성되었음을 확인할 수 있으며, lozenge형 샘플 및 circle형 샘플의 경우에는 샘플 표면에 형성되어 있던 TiN 코팅으로부터 기인하는 산화티탄(TiO<sub>2</sub>)의 존재가 관찰되었다.
- [0065] (2) 폐초경합금 스크랩 산화물 분쇄
- [0066] 상기(1)에서 산화된 폐초경합금 산화물 샘플을 스탬핑 공정을 통해 파쇄하고 50 메쉬(mesh)와 100 메쉬로 체가름(sieving)해서 입도별로 분리하였다.
- [0067] (3) 초경합금 스크랩 산화물과 고상의 플럭스 혼합(flux digestion)
- [0068] 상기 (2)에서 얻어진 폐초경합금 산화물 샘플의 분쇄물과 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 1:0.5, 1:1 또는 1:1.5 로 몰비를 달리하여 혼합하고, 전기로 내에서 600, 800 또는 1000 ℃의 온도로 1시간 동안 flux digestion을 수행하여 소듐 텡스테이트(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)가 포함된 혼합물을 제조하였다.
- [0069] 도 7은 분쇄 후 50 메쉬(mesh) 또는 100 메쉬로 체가름해서 얻어진 분쇄물을 600℃에서 1시간 동안 flux digestion을 수행해 형성된 생성물에 대한 XRD 분석 결과로서, 이로부터 상기 반응을 통해 소듐 텡스테이트가 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0070] (4) 소듐 텡스테이트 포함 혼합물 용액을 여과
- [0071] 상기 (3)에서 얻어진 소듐 텡스테이트 포함 혼합물로부터 소듐 텡스테이트를 분리하기 위해, 소듐 텡스테이트 포함 혼합물을 증류수(distilled water)에 용해시킨 후, 여과지를 이용해 소듐 텡스테이트 용액과 불용성인 부산물(산화 텡스텐(WO<sub>3</sub>), 산화 코발트(CoO<sub>2</sub>), 텡스텐산코발트(CoWO<sub>4</sub>) 등)을 분리하였다(도 8 참조).

- [0072] 도 9는 분리된 소듐 텅스테이트 용액을 대상으로 측정한, 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 함량 및 입도에 따른 소듐 텅스테이트 혼합물 용액의 용해율[(소듐 텅스테이트 포함 혼합물 투입량- 부산물 잔존량) $\times 100$ /소듐 텅스테이트 포함 혼합물 투입량]을 나타내는 그래프로서, 도 9로부터 분쇄에 의해 입자가 미세화되고 탄산나트륨 투입량이 증가할수록 높은 용해율, 즉 높은 소듐 텅스테이트 생성률을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0073] (5) 텅스텐산칼슘( $\text{CaWO}_4$ ) 제조
- [0074] 본 발명의 실시예에 따른 폐초경합금 스크랩을 이용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법에 있어서 상기 제조된 소듐 텅스테이트 포함 용액에 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )를 첨가하였으며, 14.03g의 소듐 텅스테이트가 녹아있는 용액에 염화칼슘을 첨가하여 교반하고 12.27g의 텅스텐산칼슘( $\text{CaWO}_4$ )을 회수하여 87.4%의 치환율로 텅스텐산칼슘을 얻었다.
- [0075] (6) 텅스텐산( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 제조
- [0076] 상기 (5)에서 회수한 12.27g의 텅스텐산칼슘에 염산( $\text{HCl}$ )을 첨가하여 교반하는 방법으로 텅스텐산을 제조하였으며 텅스텐산 8.14g을 회수하였다.
- [0077]
- [0078] (7) 파라텅스텐산암모늄(ammonium paratungstate, APT) 제조 및 회수
- [0079] 상기 (6)에서 회수한 8.14g의 텅스텐산 포함 용액에 암모니아수를 가하여 파라텅스텐산암모늄( $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 포함 용액을 얻었으며 500 °C이하의 온도에서 가열하여 물과 암모니아를 제거하고 텅스텐산이 농축된 파라텅스텐산암모늄 입자 5.1g을 회수하였다.
- [0080] 참고로, 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 고순도의 파라텅스텐산암모늄 제조방법에 따른 공정 시스템을 모식적으로 보여주는 개념도이다.
- [0081] 본 발명에 따른 폐초경합금 스크랩을 활용한 고순도 파라텅스텐산암모늄 제조방법에 의하면, 폐초경합금, 슬러지 및 몰드와 같은 폐자재를 이용하여 고순도의 파라텅스텐산암모늄을 제조할 수 있으며 폐초경산화물 입자의 적절한 입도크기, 최적의 반응온도 및 최적의 나트륨포함 염 혼합비율로 고순도의 파라텅스텐산암모늄을 제조할 수 있으며, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 생성된 파라텅스텐산암모늄을 이용하여 탄화텅스텐, 산화텅스텐 또는 페로텅스텐 등과 같이 다양한 형태의 텅스텐 금속 화합물을 제조할 수 있다.

도면

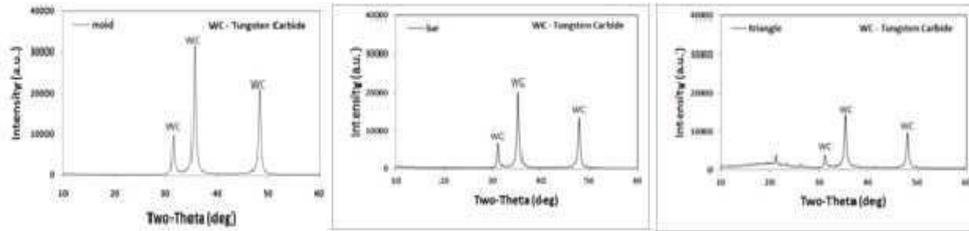
도면1



도면2



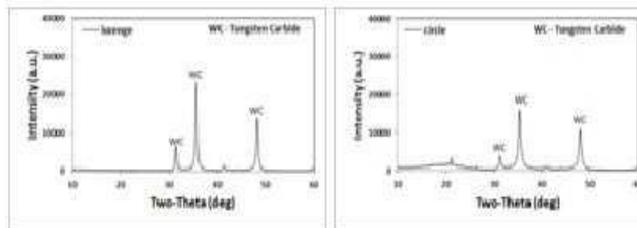
도면3



Element	Comp. (%)
<b>C</b>	<b>34.71</b>
<b>Co</b>	<b>3.27</b>
<b>W</b>	<b>62.02</b>

Element	Comp. (%)
<b>C</b>	<b>36.75</b>
<b>Co</b>	<b>4.08</b>
<b>W</b>	<b>59.17</b>

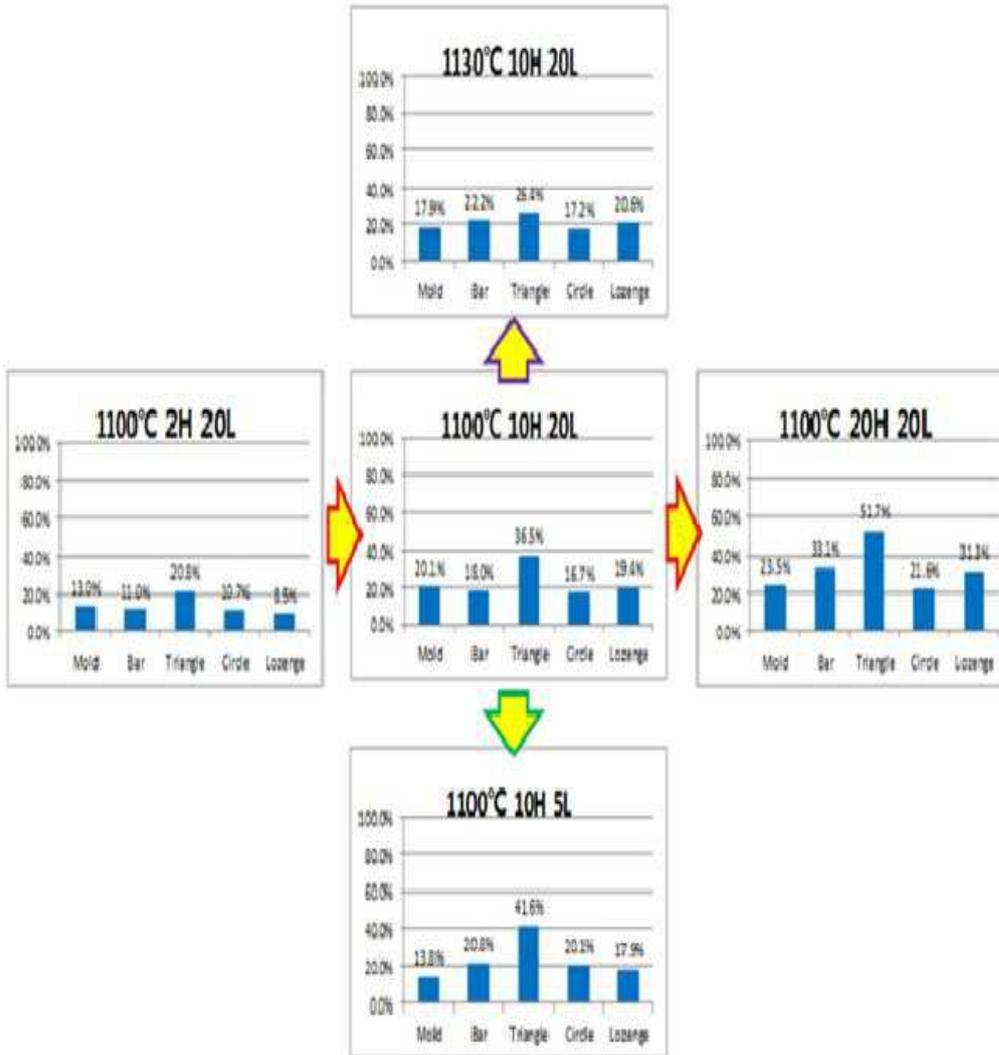
Element	Comp. (%)
<b>C</b>	<b>47.14</b>
<b>Co</b>	<b>3.48</b>
<b>W</b>	<b>49.37</b>
<b>Ti</b>	



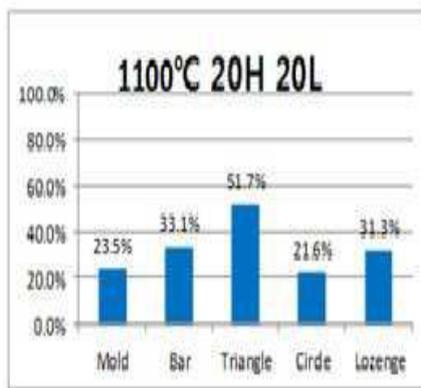
Element	Comp. (%)
<b>C</b>	<b>41.06</b>
<b>Co</b>	<b>4.31</b>
<b>W</b>	<b>45.52</b>
<b>Ti</b>	<b>9.10</b>

Element	Comp. (%)
<b>C</b>	<b>35.56</b>
<b>Co</b>	<b>4.81</b>
<b>W</b>	<b>58.84</b>
<b>Ti</b>	<b>0.78</b>

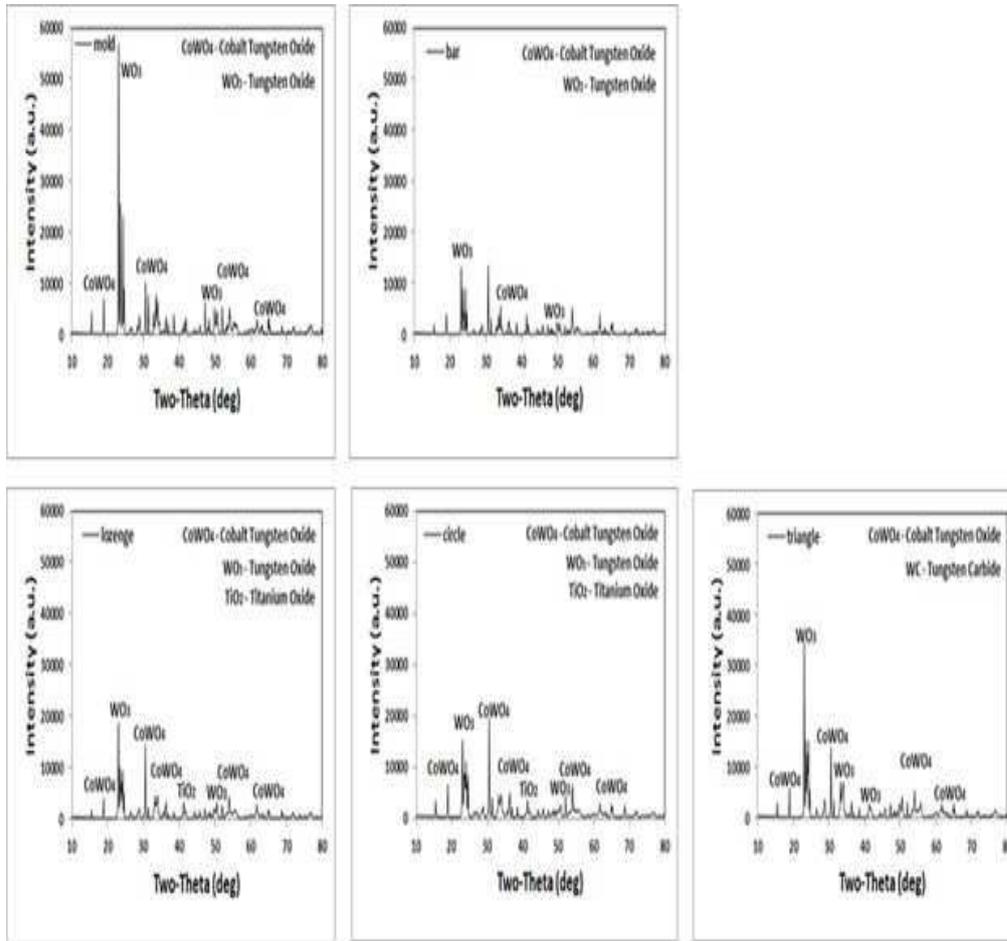
도면4



도면5

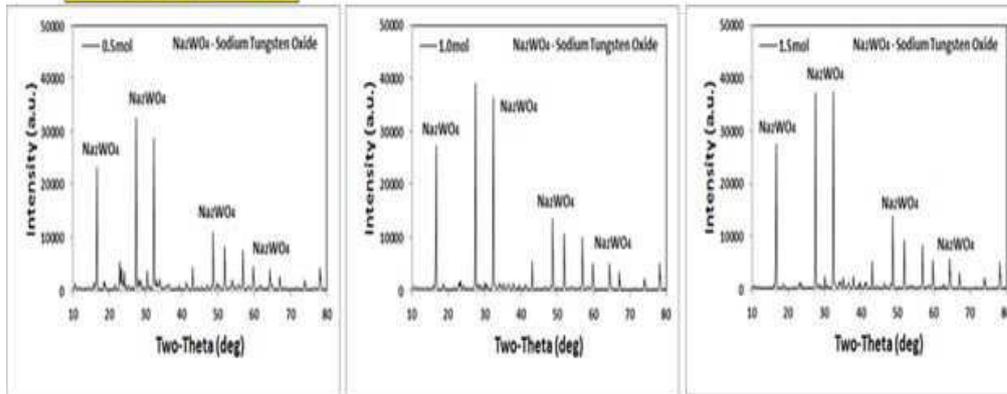


도면6

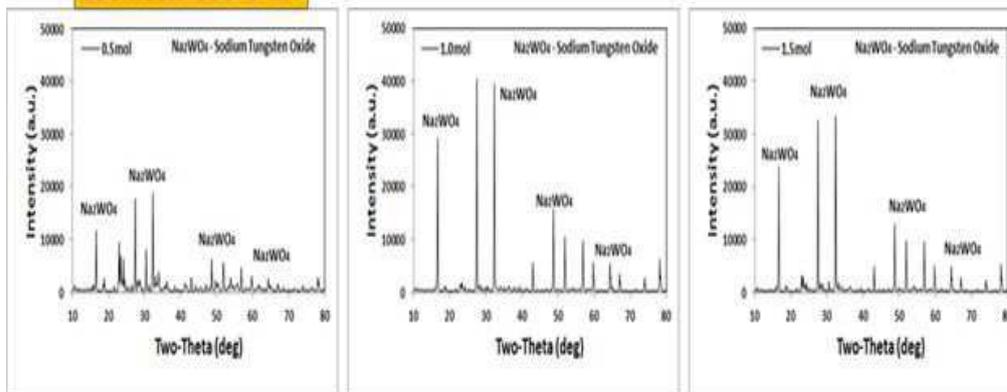


도면7

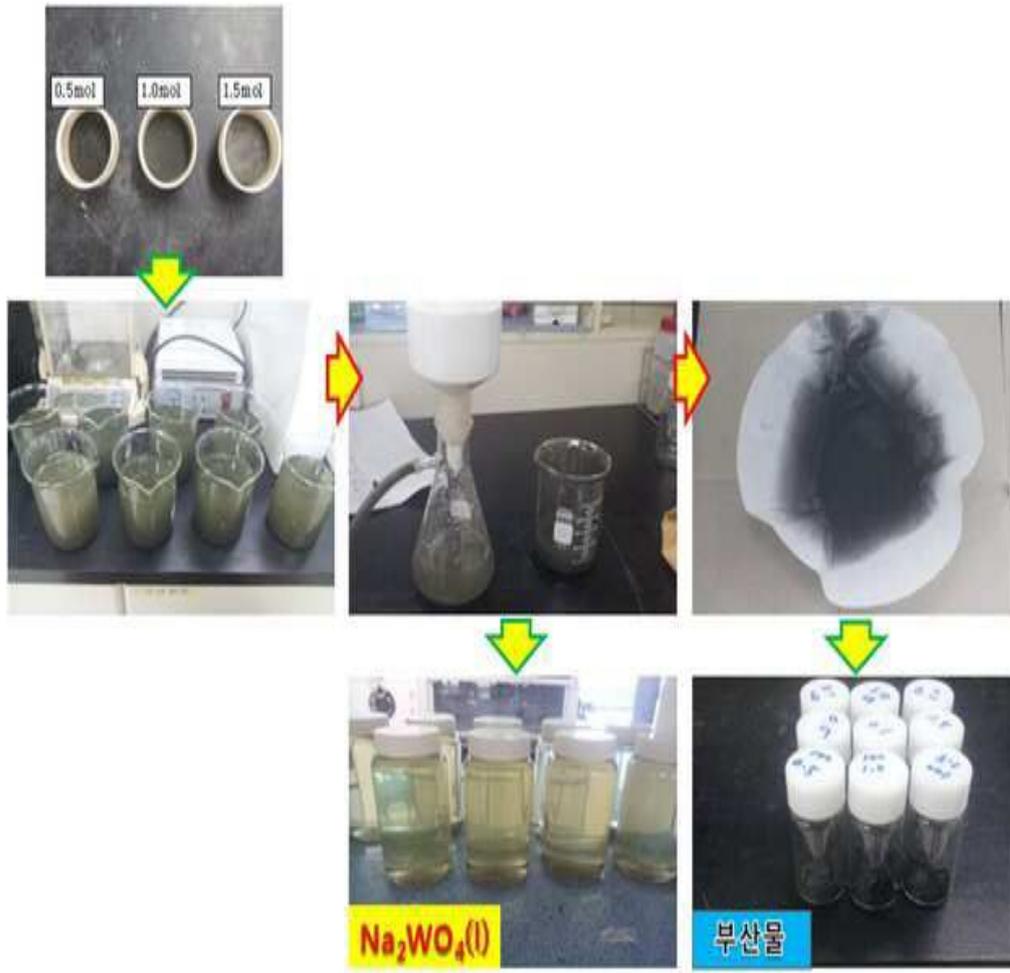
50mesh-600°C\*1H



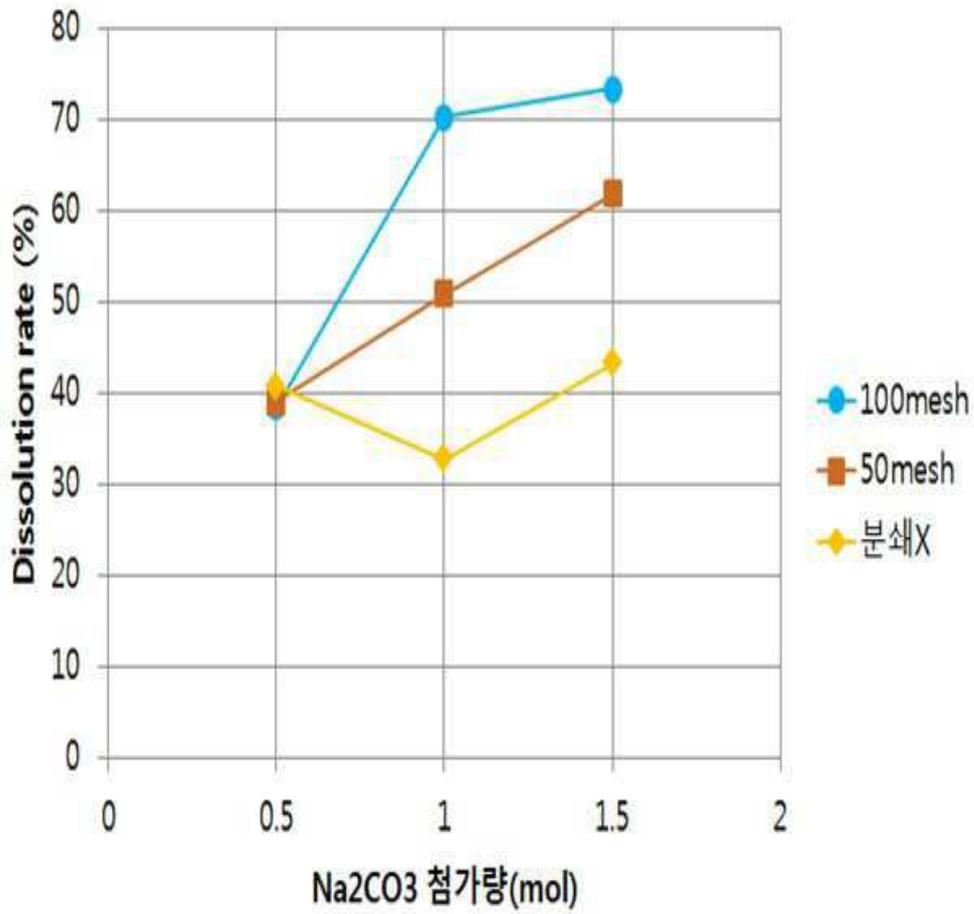
100mesh-600°C\*1H



도면8



도면9



$$\text{용해율} = \frac{(1 - \text{잔존량}) \times 100}{\text{투입량}}$$

도면10

