



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

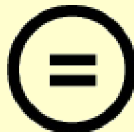
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

알카리 침출법을 이용한 WC/Co
초경스크랩의 재자원화



2015年 2月

釜慶大學校 大學院

신소재시스템 공학과

權 智 殷

工學碩士 學位論文

알카리 침출법을 이용한 WC/Co 초경스크랩의 재자원화

指導教授 李 吉 根

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2015年 2月

釜慶大學校 大學院

신소재시스템 공학과

權 智 殷

權智殷의 工學碩士 學位論文을 認准함

2015年 2月



主 審 工學博士 金 星 圭 (印)

委 員 工學博士 河 國 鉉 (印)

委 員 工學博士 李 吉 根 (印)

목 차

Abstract

1. 서론.....	1
2. 이론적 배경	4
2.1 WC/Co 초경합금	4
2.2 초경합금의 원료	10
2.3 초경합금의 재자원화	14
2.3.1 건식 재자원화법	14
2.3.2 습식 재자원화법	20
3. 실험방법.....	27
3.1 WC/Co 초경 슬러지 산화물 제조	27
3.2 텅스텐 침출	30
3.3 텅스텐 침출 용액의 정제	32
3.4 정제용액으로부터 텅스텐 성분의 석출	33
4. 결과 및 고찰.....	34
4.1 WC/Co 초경 슬러지의 산화	34
4.2 텅스텐 침출에 미치는 침출공정변수의 영향	39
4.2.1 침출온도의 영향	39
4.2.2 NaOH용액 농도의 영향	42

4.2.3 침출시간의 영향	42
4.3 텅스텐 침출 용액의 정제에 미치는 정제공정변수의 영향	45
4.3.1 정제물질 투입량의 영향	45
4.3.2 정제물질의 영향	51
4.4 pH에 따른 텅스텐 성분의 석출	56
5. 결론	65
6. 참고문헌	66



Recycling of WC/Co Hardmetal Scrap by Alkaline Leaching Method

Ji Eun Kwon

*Department of Materials System Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

The present study focused on the recycling of WC/Co hardmetal scrap by alkaline leaching method. WC/Co sludge was oxidized and put the sludge oxide into NaOH solution to leach tungsten. Tungsten leached liquor was purified and decreased its pH to precipitate tungsten.

The process variables were leaching temperature, concentration of NaOH solution, leaching time, purification substance and pH of purified tungsten liquor. The phase structure, components, particle size of the sludge, oxidized sludge, and precipitates were analysed using XRD, XRF and SEM. The concentration of remained impurities in liquor were analysed using ICP.

Tungsten leaching rate was increased by increasing of temperature and concentration of NaOH solution and not affected by the increasing of time. Concentration of impurities remained in leached liquor were constant in spite of the increasing of input of Na_2S and HCl . It was more effective to purify the liquor to use HCl . Precipitation rate of tungsten from purified liquor was increased to 94% by decreasing of pH until pH-0.4 and decreased after pH -0.4. The precipitate has 100~300nm of irregular shape and it was high purity of $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ regardless of decreasing of pH.

1. 서론

초경합금이란 고경도 희토류 금속 탄화물에 철족 금속을 분산시켜 연성을 부과한 복합재료로 기존의 공구강에 비해 우수한 기계적 특성을 가지고 있다. 대표적인 WC/Co계 초경합금은 텅스텐탄화물에 코발트를 바인더로서 첨가한 물질로 Co 및 TiC, TaC함량에 따라 인성, 강도를 변화시켜 원하는 기계적 물성을 얻을 수 있다. WC/Co계 초경합금은 우수한 고온강도 및 내마모성의 특성을 가지고 있어서 절삭, 절단용 공구, 특수공구강 등 내마모용 부품 및 금형소재에 중요한 재료로 사용되고 있다.[1]

초경합금의 주원료인 텅스텐은 고용점, 고강도 원소로서 특수공구강, 고속도강, 내열강, 자석강, 국방소재 등 다양한 분야에 사용되며 국내에서는 초경공구소재가 텅스텐수요의 약 80%를 차지하고 있다.[2,3] 1990년대까지는 국내 상동광산 등 각 지역에서 생산하여 국내수급이 가능하였지만 중국의 시장개방정책으로 국내 광산이 폐쇄되면서 현재 전량 수입에 의존하고 있다. 또한 일부국가에서 생산을 독과점하고 있어 수요 및 공급이 불안정한 원소이고 원료의 가격 또한 증가하는 추세이므로, 안정적인 자원 확보와 원활한 원료수급을 위해 텅스텐이 주성분이고 국내 텅스텐 시장의 대부분을 차지하고 있는 초경스크랩의 재자원화가 요구된다. 미국, 일본, 중국 등 주요 공구생산 국가는 이미 원소재 공급원을 기존 자연자원의 공급원 다변화와 재자원화 분야로 전환하였으며 일부는 스크랩을 타 재자원화 업체에 위탁하여 재자원화하여 이용 중에 있다. 미국의 경우 텅스텐 공급의 50%를 스크랩을 재활용하여 공급하고 있으며 중국에서도 초경스크랩을 재활용하여 연간 약 3,000톤의 탄화텅스텐을 회수하고 있다.[2,4] 일본 또한 일본에서도 텅스텐 산업 재자원

화 비율을 32%에서 45%로 증가시키기 위한 연구개발투자가 이루어지고 있다.[2] 이에 반해 국내에서는 재자원화 없이 연간 1,200톤의 스크랩이 국외로 반출되고 있으므로 초경스크랩의 재자원화가 시급한 실정이다.

초경스크랩의 재자원화 방법은 크게 건식법과 습식법으로 나눌 수 있다. 건식법은 경도가 높은 폐초경제품을 취화처리를 거쳐 분쇄가 용이하게 만든 후 분쇄공정을 통해 재생분말을 얻는 재활용 방법으로 아연처리법[5-9], cold stream법[5,6,9,10], 고온처리법[5,6,11], 환원/침탄[5,12] 등의 방법이 있다. 비교적 단순한 공정으로 원료와 동일한 조성의 재생 분말을 얻을 수 있으나 저품위 분말이므로 용도가 제한되는 단점이 있다. 따라서 고순도의 재생분말을 얻기 위해서는 정제과정이 포함되어 있는 습식법을 사용하여야 한다. 습식법의 종류는 산처리법[1,5,13], 알카리 처리법[5,14,15], 전기분해법[5,14], FeCl_3 침지법[5,6,16] 등이 있으며 최근 연구되고 있는 습식 재생법으로 산 침출법과 알카리침출법이 있다. 산 침출법은 산용액을 사용하여 Co를 침출시켜 WC를 회수하는 방법과 왕수를 사용하여 Co를 침출함과 동시에 H_2WO_4 를 회수하는 방법이다. 텅스텐과 코발트를 효율적으로 분리하여 텅스텐을 회수 할 수 있는 방법이지만 WC를 회수하는 경우 순도가 낮아 추가적인 정제공정이 요구되며 두 가지 방법 모두 고농도의 산용액을 사용한다는 단점이 있다. 반면, 알카리 침출법은 텅스텐을 침출시켜 정제작업을 거친 후 텅스텐을 석출시켜 회수하는 재자원화 방법으로 산 침출법에 비해 저농도의 알카리 용액을 사용하므로 비교적 환경에 부담이 적은 방법이라고 할 수 있다.

기존의 알카리 침출법은 원광석 및 텅스텐 합금스크랩으로부터 텅스텐을 회수하기 위해 사용되어져 왔으나 이온교환수지를 사용하거나 최종적

으로 APT(ammonium paratungstate)를 제조하여 많은 공정변수와 공정수를 가지는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 이온교환수지를 사용하지 않는 방법이 연구되고 있지만 WC/Co스크랩 원료를 이용한 경우 침출공정조건이 텅스텐 회수에 미치는 영향에 대한 구체적인 결과는 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 알카리 침출법을 사용하여 WC/Co스크랩으로부터 고순도의 텅스텐을 고회수율로 회수하기 위한 최적의 공정조건을 도출하기 위해 WC/Co 스크랩으로부터 텅스텐 침출량 및 순도, 회수량에 영향을 미치는 공정인자에 대하여 검토하였다.



2. 이론적 배경

2.1 WC/Co 초경합금

초경합금이란 WC, TiC, TaC 등의 고경도 전이금속 탄화물에 Fe, Co, Ni과 같은 철족 금속을 분산시켜 연성을 부과시킨 복합재료로서 우수한 내마모성과 고온강도를 가진다. 그 중 성능이 우수한 WC/Co 초경합금은 WC에 Co를 바인더로 사용한 복합재료로 보통 초경합금이라 하면 WC/Co 초경합금을 일컫는다.

WC/Co 초경합금은 1926년 Widia라는 이름으로 최초로 시장에 등장하였고 미국에서 상업용 제품으로 1928년 등장하여 많은 개량품과 변형품이 제조되었다. 이후 TiC, TaC 등의 탄화물을 첨가하고 입자크기 조절 및 표면처리를 통해 기계적 특성을 향상시켜왔다.[17]

일반적으로 초경합금은 APT(ammonium paratungstate)나 WO_3 을 환원시켜 얻은 텅스텐 분말을 침탄시켜 제조한 WC분말과 Co 분말을 혼합하고 성형시켜 소결하여 얻는다. 소결 이후 원하는 형상 및 치수에 맞도록 추가적인 절삭공정을 거쳐 초경합금 제품을 제조한다.[12] 이렇게 제조되는 초경합금은 구성 성분과 조성에 따라 표 2.1과 같이 K, M, P 등급으로 나눌 수 있다.[18,19] K등급은 WC/Co 조성을 가지며 Co 함량은 보통 3~22%로 용도와 요구되는 인성에 따라 달라진다. 표 2.2와 그림 2.1에 Co 함량의 증가에 따른 물성의 변화를 나타내었다.[20,21] M등급은 WC/Co의 고온강도와 내마모 특성을 향상시키기 위해 TiC와 TaC를 7~13wt.%의 조성으로 첨가한 초경합금이다. M등급의 초경합금의 절삭능을 향상시키기 위해 TiC와 TaC의 조성을 16~23wt.%로 증가시킨 초경합금을 P등급이라 한다. 다양한 조성으로 제조된 초경합금은

목적에 따라 TiC, TiN, Ti(C,N), HfN, Hf(C,N), Al₂O₃로 코팅되어 그림 2.2와 같이 내마모성, 고온강도가 요구되는 절삭공구, 밀링, 천공, 밀링, 광산용 드릴, 다이 등에 사용된다.[17]



Table 2.1. The classification of WC/Co hardmetal.[12]

Grade	Composition	Characteristic	Application
K	WC/Co	• Low machining force • Short chip • Without secondary carbide • High wear resistance • Low thermal resistance • Sequential chip	• Cast iron • Nonferrous metal
M	WC/TiC/TaC/Co (TiC+TaC=7~13wt.%)	• High thermal resistance • High mechanical wear property • High cutting force • Sequential chip	• Stainless steels
P	WC/TiC/TaC/Co (TiC+TaC=16~23wt.%)	• A large quantity of secondary carbide • High thermal resistance wear	• Steel • Cast steel

Table 2.2. Change of properties of WC/Co hardmetal with Co content.[20]

	Size	Hardness HRA	Density (g/cm ³)	Shear Force MPa	Modulus of elasticity GPa	CTE, ppm/K	Thermal Conductivity W/m·k
97WC -3Co	medium	92.5~93.2	15.3	1590	641	4.0	121
94WC -6Co	fine	92.5~93.1	15.0	1790	614	4.3	-
94WC -6Co	medium	91.7~92.2	15.0	2000	648	4.3	100
94WC -6Co	coarse	90.5~91.5	15.0	2210	641	4.3	121
90WC -10Co	fine	90.7~91.3	14.6	3100	620	-	-
90WC -10Co	coarse	87.4~88.4	14.5	2760	552	5.2	112

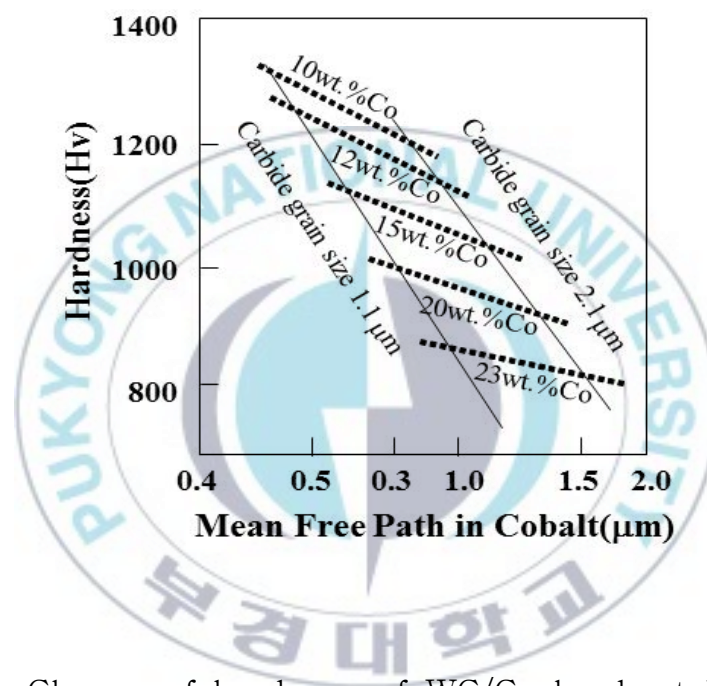


Fig 2.1. Change of hardness of WC/Co hardmetal with Co content.[21]



Fig 2.2. Use of WC/Co hardmetal.

2.2 초경합금의 원료

초경합금의 주원료인 텅스텐은 융점이 3422°C , 비커스 경도가 3430MPa 로 고용점 고강도의 희소금속이다. 원광으로부터 정제된 텅스텐은 화합물 형태에 따라 APT(ammonium paratungstate), WO_3 , W, WC 등으로 나뉘며 용도가 다양하다. APT는 텅스텐 원광을 제련, 정제하여 얻어지는 텅스텐의 원소재로 환원 또는 탄화를 거쳐 텅스텐 분말이나 탄화물 분말로 사용된다. WO_3 는 APT와 마찬가지로 텅스텐의 원소재로 텅스텐 분말이나 탄화물 분말로 사용될 수 있으며 화합물 자체로는 안료, 선택적 촉매 환원반응 및 석유제품 반응관련의 촉매로 사용될 수 있다. APT, WO_3 를 환원하여 얻어지는 텅스텐은 고용점, 고강도, 내열, 내충격성, 낮은 열팽창계수, 전기전도성 등의 특성을 이용하여 와이어, 봉, 화합물, 전극, 초경공구, 절삭공구, 내열내마모합금, 군수품, 반도체 및 전자부품용 금형 및 전극 접착제 등에 사용된다. WC는 초경공구, 절삭공구, 건설장비, 천연가스 시추장비, 내열내마모성 전도성막, 반도체 등에 사용될 수 있다.[2,17] 이처럼 텅스텐은 다양한 분야에 사용되지만 그림 2.3에 나타난 것과 같이 전세계적으로 약 80%가량의 수요가 초경합금에 편재되어 있다. 국내의 경우에도 텅스텐은 초경공구 소재로 약 80% 사용되며 국방소재 및 전극접점용 소재로 약 20% 사용되고 있다.[2]

텅스텐은 APT 또는 WO_3 형태로 유통되며 중국 등 일부국가에서 생산을 독과점하고 있으므로 그림 2.4에 나타난 것과 같이 지속적으로 가격이 상승하고 있는 추세이다.[14] 국내에서는 1994년 이전에 상동광산 등 국내 각 지역에서 텅스텐을 생산하여 수출하였으나 중국의 시장개방 정책으로 광구가 폐쇄되면서 텅스텐 원료를 전량 수입에 의존하고 있다.

국내에서 수입하는 텅스텐 원료는 주로 화합물 형태이며 그 중 산화텅스텐이 주를 차지하고 있고 그 가격은 상승하는 추세이다.[22] 따라서 텅스텐은 희소금속으로서 일부 국가의 독과점으로 수요 및 공급이 불안정한 원소이므로 수요국가의 경쟁이 치열해지고 원료수급에 문제가 발생할 수 있다. 따라서 안정적으로 텅스텐을 확보하기 위한 초경합금의 재자원화 공정개발이 요구되고 있다.



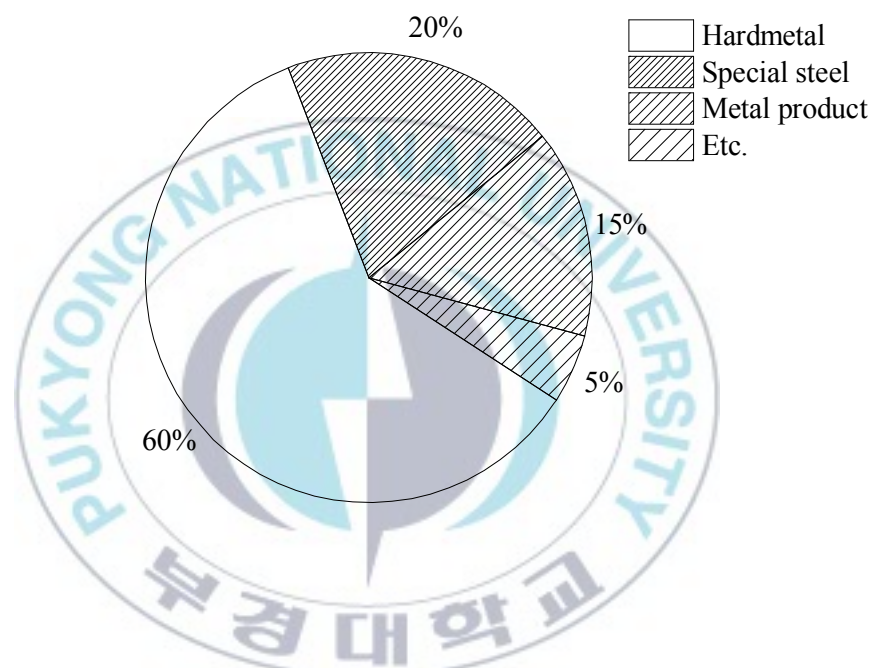


Fig 2.3. Global demand of tungsten.[2]

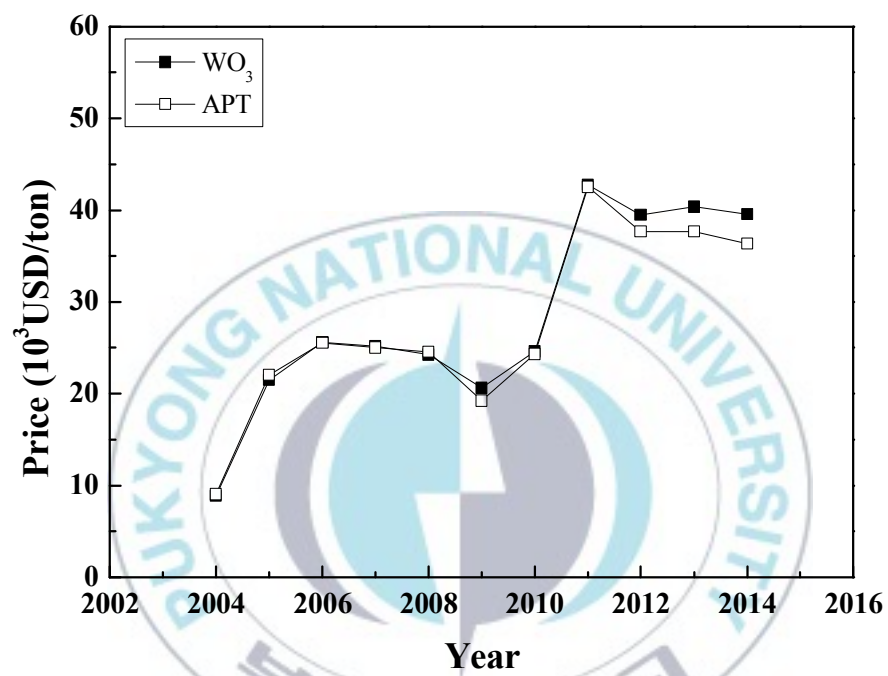


Fig 2.4. Price fluctuations of raw material of tungsten.[14]

2.3 초경합금의 재자원화

2.3.1 건식 재자원화법

초경스크랩을 재자원화하는 방법 중 건식법은 수명이 다한 하드스크랩을 취화처리하여 분쇄에 용이한 해면상을 형성시킨 후 분쇄를 통해 재생분말을 얻는 방법이다. 건식법은 단순한 공정으로 원료와 동일한 조성의 재생분말을 얻을 수 있으나 취화 및 분쇄에 고에너지가 요구되고 재생분말의 순도가 낮아 용도가 제한되는 단점이 있다. 건식법은 취화 및 분쇄 처리 방법에 분류되며 아연처리법[5-9], cold stream법[5,6,9,10], 고온처리법[5,6,11], 환원/침탄법[5,12] 등이 있다.

아연처리법은 1970년 미국 광산국의 연구결과를 토대로 발전하였으며 그 공정은 그림 2.5에 나타내었다. 전기로 내의 흑연용기에 아연 용융욕을 형성시키고 초경합금 스크랩을 담그면 Co 결합상으로 Zn이 확산되어 체적이 팽창하여 분쇄에 용이하게 되는 원리를 이용한 방법이다. Co와 Zn의 반응이 종료되면 약 1000~1050°C의 진공분위기에서 Zn을 휘발시켜 분쇄에 용이한 해면상의 스크랩을 제조하고 이를 분쇄시켜 최종 재생분말(WC/Co, WC/TiC/TaC/Co 분말)을 얻는다. 최종 재생분말은 원료와 동일한 조성의 저품위 분말이며 불순물의 혼입 가능성이 존재할 수 있고 환경에 유해한 Zn 증기를 배출한다는 단점이 있다.

Cold stream법은 일종의 Jet mill 방식으로 미국에서 개발되어 실용화된 건식 재자원화법으로 공정은 그림 2.6과 같다. -8 mesh의 원료분말을 고압(20kg/cm²이상)으로 용기 내 초경질 타겟에 분사 충돌시키면 노즐에서 분사에 의한 공기의 단열팽창이 발생하여 용기 내부는 0°C이하로 냉각되고 조대한 입자간 충돌 및 분쇄효과가 발생하게 된다. 이를 통

해 발열을 억제시켜 스크랩의 산화를 방지할 수 있으며 합금 조직 그대로의 미분화된 재생분말(WC/Co, WC/TiC/TaC/Co 분말)을 얻을 수 있다. 하지만 스크랩을 약 3mm^3 이하로 분쇄하는 전처리가 필요하고 Co 함량이 많은 스크랩은 처리가 곤란한 단점이 있다.

고온처리법은 초경합금 스크랩을 탄화 또는 비산화성 분위기에서 1800°C 이상으로 고온처리하면 가스에 의해 팽창 및 결합상의 취화, 탄화물 결정의 조대화가 발생하여 분쇄가 용이한 해면상태가 되는 원리를 이용한다. 기계적 분쇄가 용이한 해면상의 스크랩을 일반적인 분쇄공정을 이용하여 약 $1\mu\text{m}$ 의 재생분말(WC/Co, WC/TiC/TaC/Co 분말)을 얻을 수 있으나 합금 품종에 따른 제한성과 2300°C 이상의 고온처리 후 WC가 W_2C 로 분해되어 유리탄소나 η 상($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$)등이 생성되고 잔존하게 될 때 재생분말의 가치가 낮아지는 단점이 있다. 고온 처리 공정은 그림 2.7과 같다.

환원/침탄법은 기존의 재자원화 기술이 가지고 있는 환경에 대한 부담과 비경제적인 공정 원가 등을 개선하면서 고품질의 재생분말을 제조하기 위해 개발된 방법으로 그 공정은 그림 2.8과 같다. 초경 스크랩을 산화하여 분쇄하고 탄소를 첨가, 혼합 후 환원/침탄시켜 미립의 재생분말(WC/Co)을 제조하는 건식공정으로 환경 후처리 설비가 불필요하고 단순한 공정으로 원가를 절감할 수 있다는 장점이 있다.

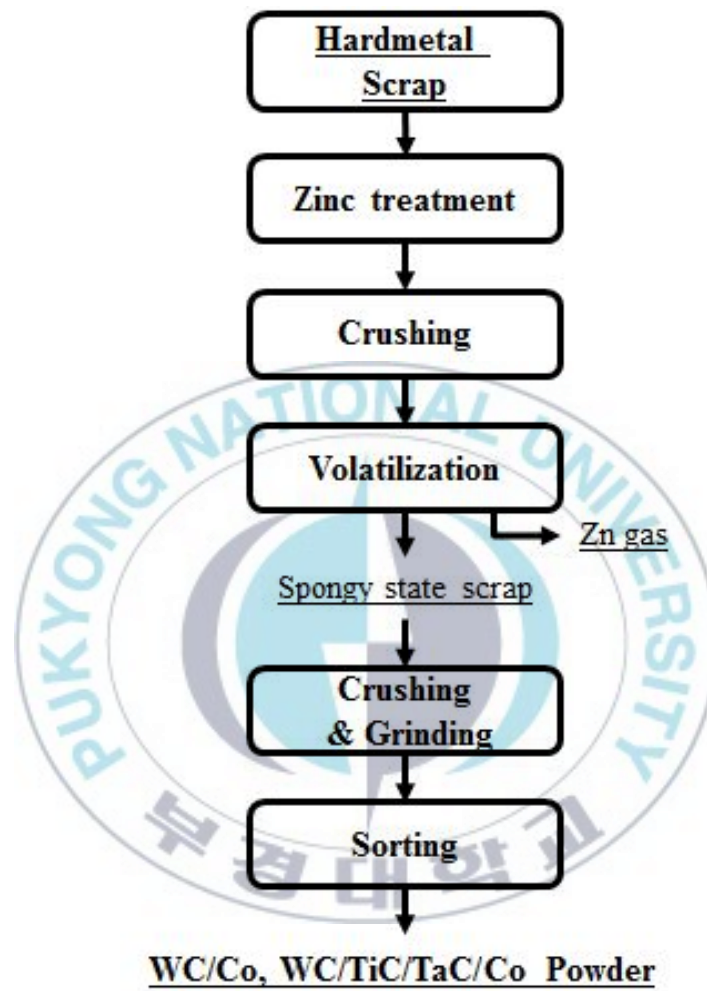


Fig 2.5. Zinc process for recycling of WC/Co hardmetal.[6]

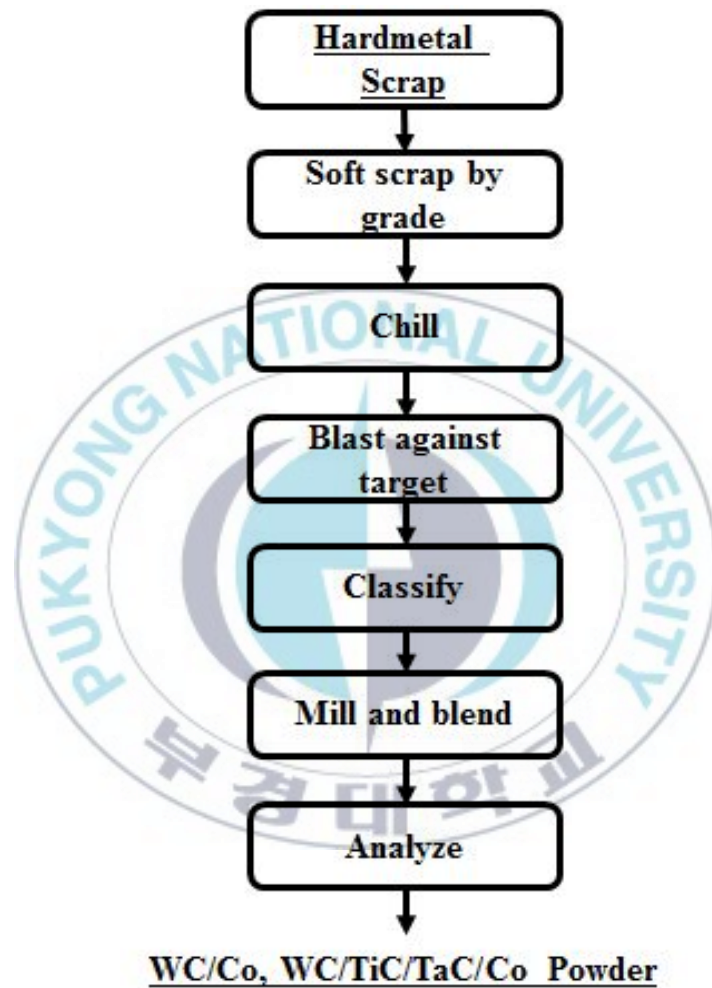


Fig 2.6. Cold stream process for recycling of WC/Co hardmetal.[6]

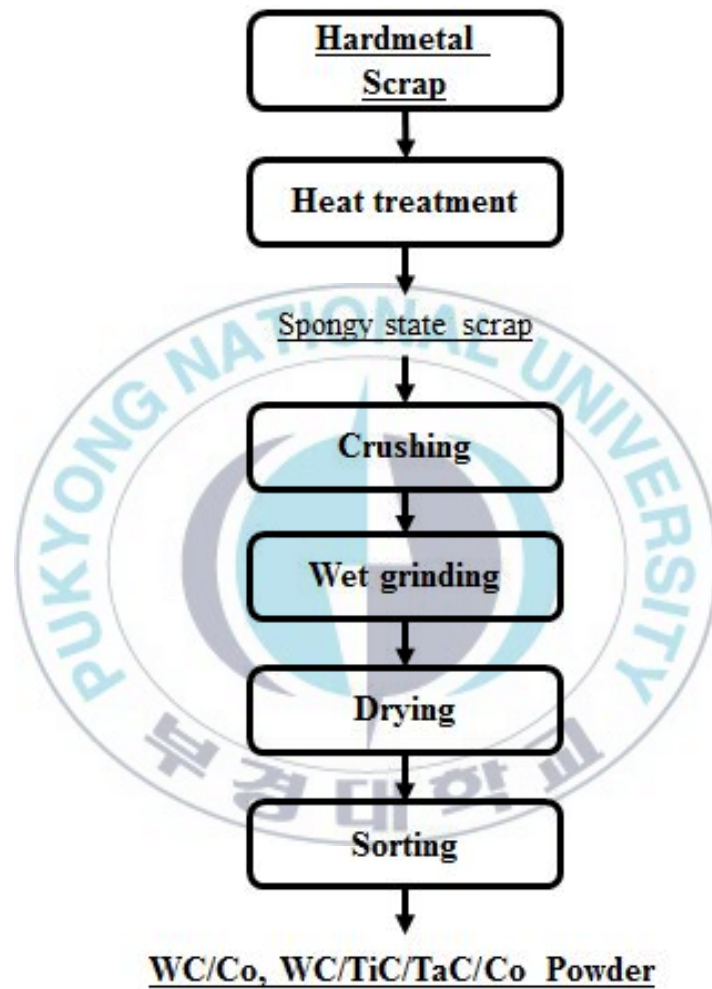


Fig 2.7. High temperature process for recycling of WC/Co hardmetal.[6]

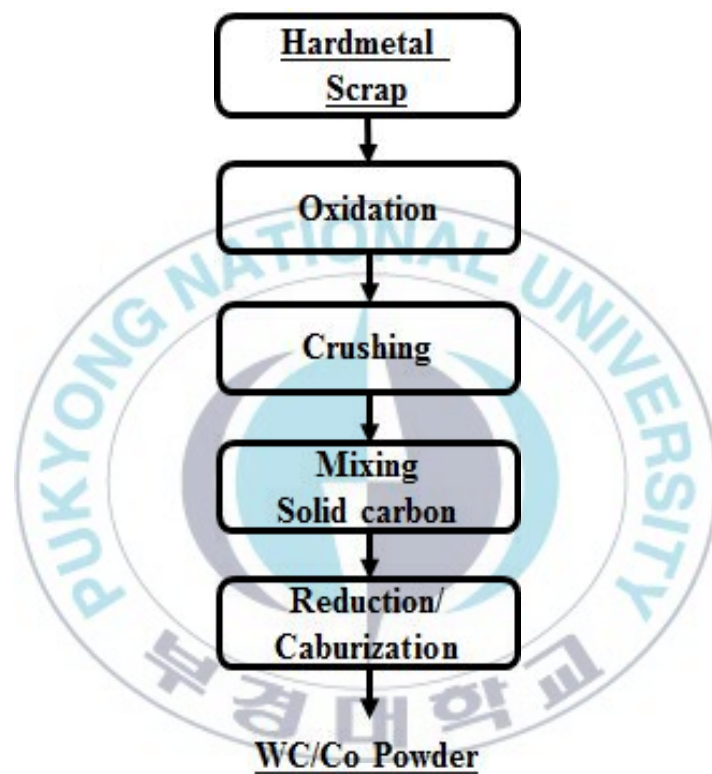


Fig 2.8. Reduction/Carburization process for recycling of WC/Co hardmetal.[12]

2.3.2 습식 재자원화법

습식 재자원화법은 하드스크랩 또는 소프트 스크랩을 습식처리를 거쳐 정제된 재생분말을 얻는 방법이다. 습식공정에 사용되는 용액으로 인해 환경처리시설이 요구되지만 다양한 분야에 응용 가능한 고순도의 재생분말을 고회수율로 얻을 수 있는 장점이 있다. 습식 재자원화법은 습식처리에 사용하는 화학종 또는 처리방법에 따라 산처리법[1,5,13], 알카리처리법[5,14,15], 전해법[5,14], FeCl_3 침지법[5,6,16] 등으로 분류된다.

산처리법의 공정도를 그림 2.9에 나타내었다. 산처리법은 폐초경스크랩으로부터 Co를 산에 침출시켜 텅스텐성분과 분리시키는 방법이다. 왕수 이외의 산용액을 사용하는 경우 Co는 침출되고 순도가 낮은 WC를 회수할 수 있으며 회수한 WC의 순도를 높이기 위해서는 알카리처리법을 통한 추가적인 정제작업이 필요하다. 이를 개선하기 위해 왕수를 사용한 왕수처리법이 제시되었다. 왕수를 사용하면 Co를 침출함과 동시에 H_2WO_4 형태로 텅스텐을 회수하여 최종적으로 고순도의 APT 재생분말을 얻을 수 있다. 하지만 산처리법 및 왕수처리법에 사용되는 산용액 또는 왕수의 농도가 약 100%에 가깝고 유독가스가 발생하는 등 환경적인 문제를 야기시킬 수 있다.

알카리 침출법은 텅스텐 원광으로부터 텅스텐을 제련, 정제하기 위해 사용되어져온 방법으로 텅스텐 합금 스크랩이나 초경합금 스크랩으로부터 텅스텐을 재자원화하기 위해서도 사용된다. 알카리 침출법의 공정을 그림 2.10에 나타내었다. 알카리 침출법은 산침출법과 반대로 알카리 용액을 사용하여 텅스텐을 침출시켜 Co 성분 및 불순물성분과 분리하는 방법이다. 기존의 알카리 침출법은 텅스텐 침출 용액으로부터 텅스텐을 석출시키기 위해 이온교환법을 사용하여 왔는데 이 경우 공정수 및 공정변수가

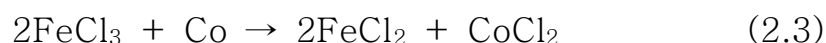
많아지고 중화제, 박리액 등의 추가적인 화학종이 요구된다는 단점이 있다. 이를 개선하기 위한 방법으로 정제된 텅스텐 침출 용액에 산을 투입하여 H_2WO_4 를 제조하여 APT 또는 WO_3 로 텅스텐을 회수하는 보다 간단한 방법이 제시되어 연구되고 있다.

전해법은 그림 2.11과 같이 산용액에 담긴 초경합금을 양극으로 하여 부동태 형성을 억제하기 위한 진동을 가하면서 전계를 가해 반응을 일으켜 Co를 이온화시켜 침출시키고 WC를 산화시켜 H_2WO_4 를 형성시켜 최종적으로 APT를 재생분말로 회수하는 방법이다. 산용액 내 화학반응은 아래의 식(2.1), 식(2.2)와 같이 일어난다.



전해법을 통해 고순도 APT, WO_3 를 회수할 수 있으나 부동태 형성으로 인한 반응이 감소하여 효율이 떨어진다는 단점이 있다.

FeCl_3 침지법은 1975년 일본에서 효율이 좋은 용출처리 방법으로 제시되었으며 금속 다가의 염과 금속 결합상(Co, Ni, Fe)의 표준전극 전위차를 이용한 방법으로 탄화물 입자의 집적회수 및 재이용을 목적으로 한다. 공정은 그림 2.12와 같고 Co의 용출은 다음 반응식(2.3)과 같이 진행된다.



비교적 저온에서 처리가 가능하며 결합상이 많은 합금의 경우 침식 작

용이 효과적으로 일어난다. 어떠한 경우에서나 Co가 거의 완전히 제거 (0.1%이하)되므로 분말화가 용이하며 용출된 Co는 용매추출 등의 처리에 의해 고순도로 회수하는 것이 가능하다. 최종적으로 회수되는 WC, WC/TiC/TaC 분말의 입자는 합금 탄화물 입자 그대로 안정하게 회수되며 Co의 함유량에 따라 합금 원형부터 층상으로 다양한 형상으로 회수할 수 있다. 하지만 공업적 규모로서의 실용화가 어렵다는 단점이 있다.



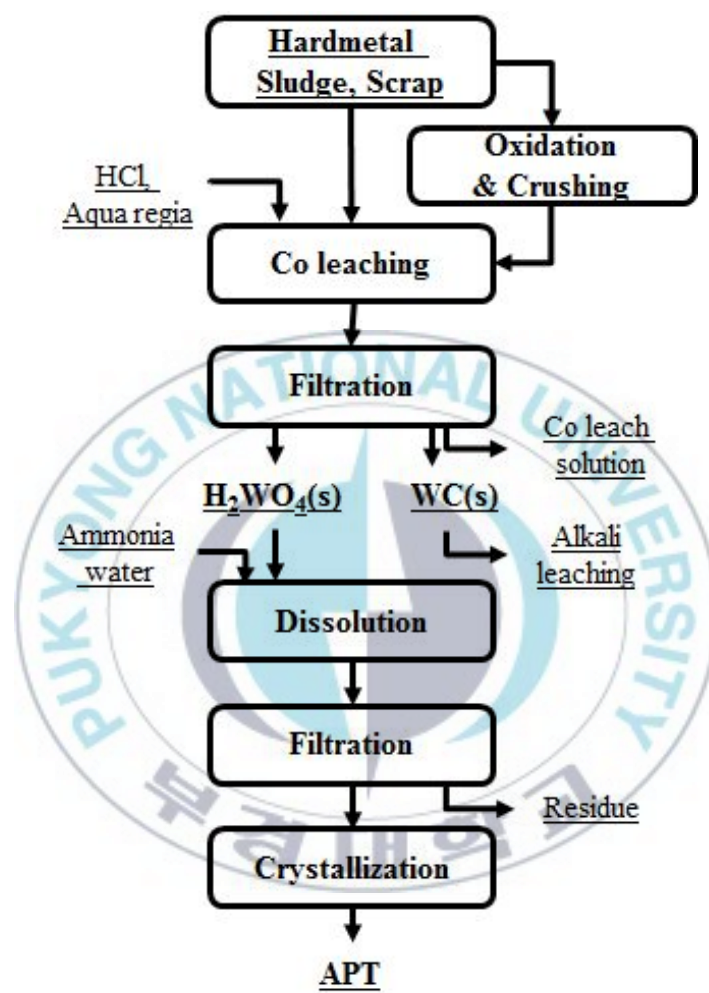


Fig 2.9. Acid treatment process for recycling of WC/Co hardmetal.[1,13]

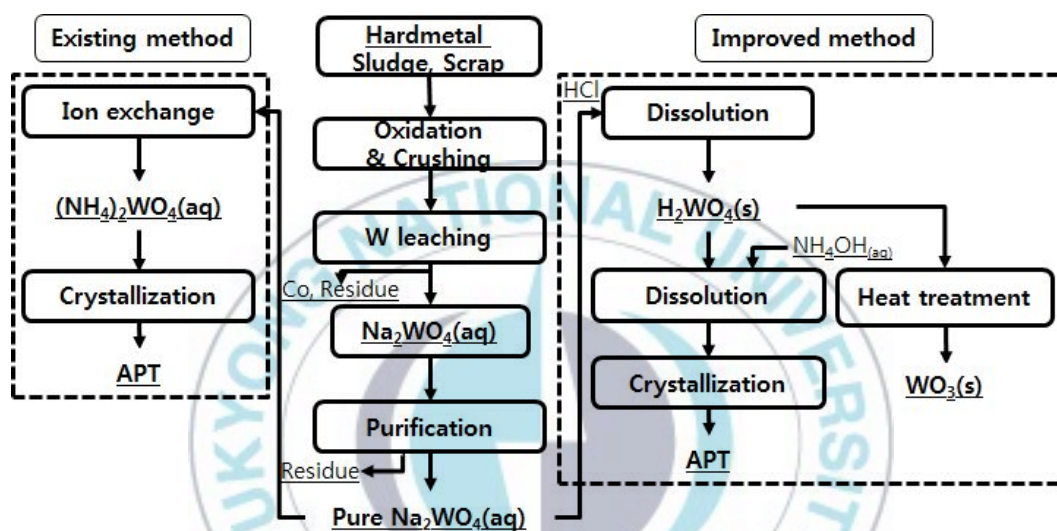


Fig 2.10. Alkaline leaching process for recycling of WC/Co hardmetal.[15]

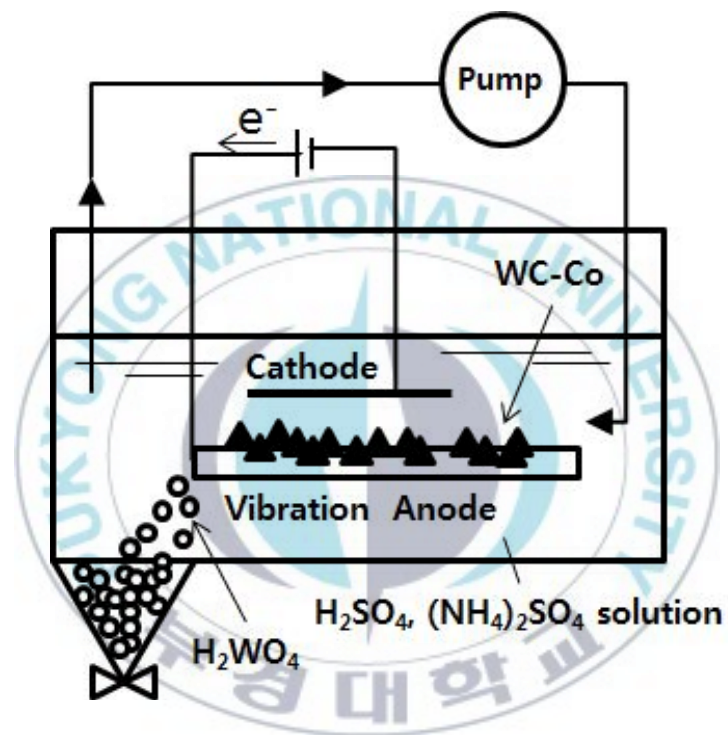


Fig 2.11. Electrolysis process for recycling of WC/Co hardmetal.[14]

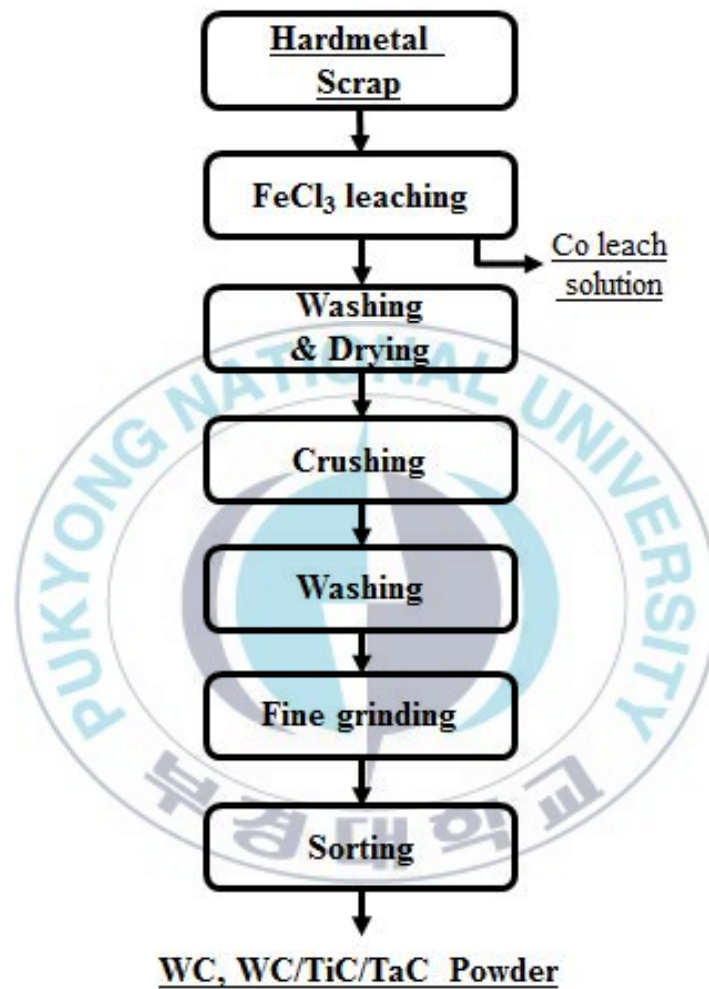


Fig 2.12. FeCl₃ soaking process for recycling of WC/Co hardmetal.[6]

3. 실험방법

3.1. WC/Co 초경 슬러지 산화물 제조

본 연구에서는 알칼리 침출법을 통해 초경합금 슬러지로부터 텅스텐을 회수하기 위해 그림 3.1과 같이 실험을 진행하였다. 먼저 초경 슬러지의 알칼리 용액에 대한 반응성을 확보하기 위해서는 슬러지를 산화시켜 산화물 분말을 제조할 필요가 있다. 초기 슬러지는 그림 3.2와 같이 다량의 절삭유가 혼합된 상태이다. 슬러지의 절삭유 성분은 반응을 저해할 우려가 있으므로 일정량의 슬러지를 헥산 200ml에 넣고 30분간 교반하면서 3회 세척하여 절삭유 성분을 제거하였다.[23] 세척된 슬러지 분말의 산화거동을 분석하기 위해 5°C/min.의 승온 속도로 대기중에서 1000°C 이하의 일정 온도까지 가열하는 조건으로 TGA(Perkin Elmer(U.S.A), TGA7, Pyris 1)를 이용하여 TG분석을 실시하였다.

TG(thermo gravimetry)분석 결과를 토대로 초경 슬러지가 급격하게 산화되어지는 온도보다 약 100°C높은 900°C에서 일정시간 산화시켜 슬러지 산화물 분말을 제조하였다.

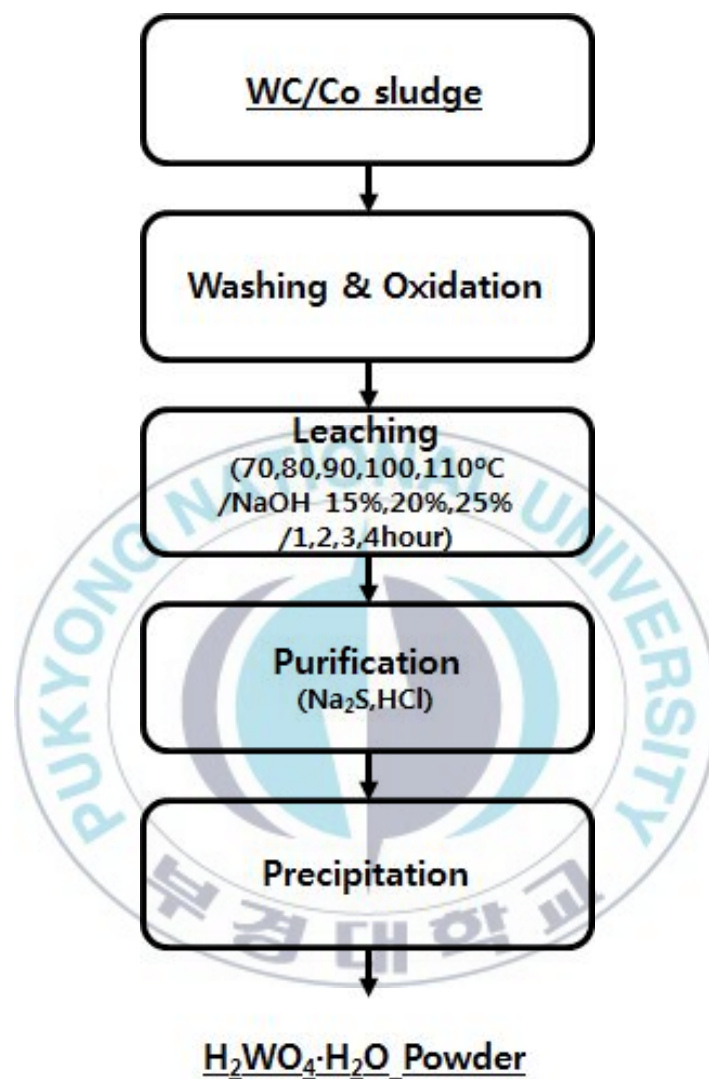


Fig 3.1. Alkaline leaching process for recycling of WC/Co hardmetal sludge.

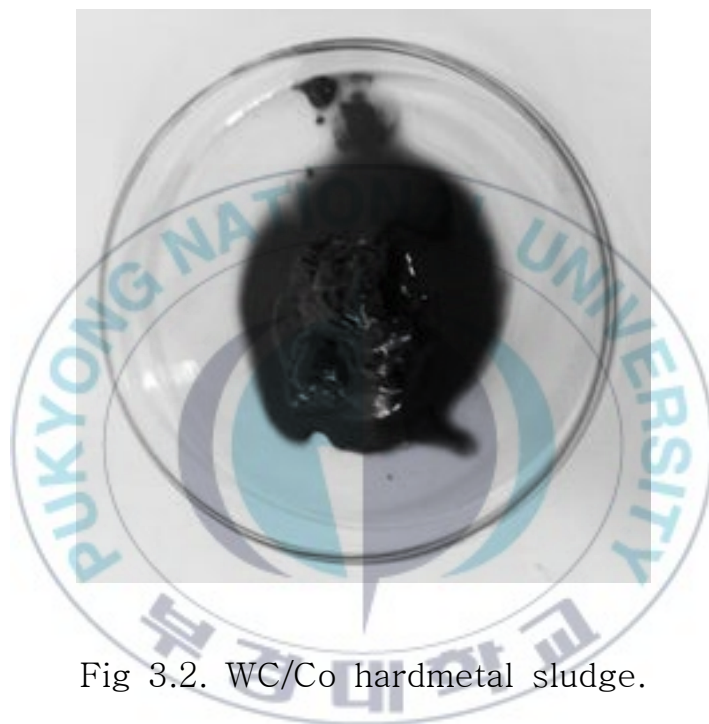


Fig 3.2. WC/Co hardmetal sludge.

3.2. 텅스텐 침출

슬러지 산화물 분말로부터 텅스텐을 침출시키기 위해 그림 3.3과 같이 500ml 3구 플라스크를 히팅맨틀에 설치하고 증발에 의한 용액 손실을 방지하기 위해 환류응축기를 부착하였다. 히팅맨틀에 의해 가열되는 용액의 온도는 외부센서를 사용하여 제어하였다. 텅스텐 침출을 위해 GR(guaranteed reagent)급의 NaOH와 증류수를 사용하여 NaOH용액을 제조하고 3구 플라스크에 산화물 분말과 NaOH용액을 150g/L의 비로 투입하고 가열 교반하면서 용액의 온도가 설정온도에 도달한 순간부터 침출 시간을 조절하였다. 침출 공정변수는 침출온도, NaOH 수용액농도, 반응시간으로 각 조건은 침출온도 70~110°C, NaOH 수용액 농도 15~25%, 반응시간 1~4시간으로 각각의 변수에 대한 영향을 검토하였다.

일정 시간 침출 후 진공여과를 통해 침출 용액과 잔사를 분리하였으며 X선 회절분석기(XRD, PHILIPS(Netheland), X' Pert-MPD System), X-선 형광분석기(XRF, SHIMADZU(Japan), XRF-1800)를 이용하여 잔사의 상 및 성분을 분석하고 텅스텐 침출률을 구하였다.

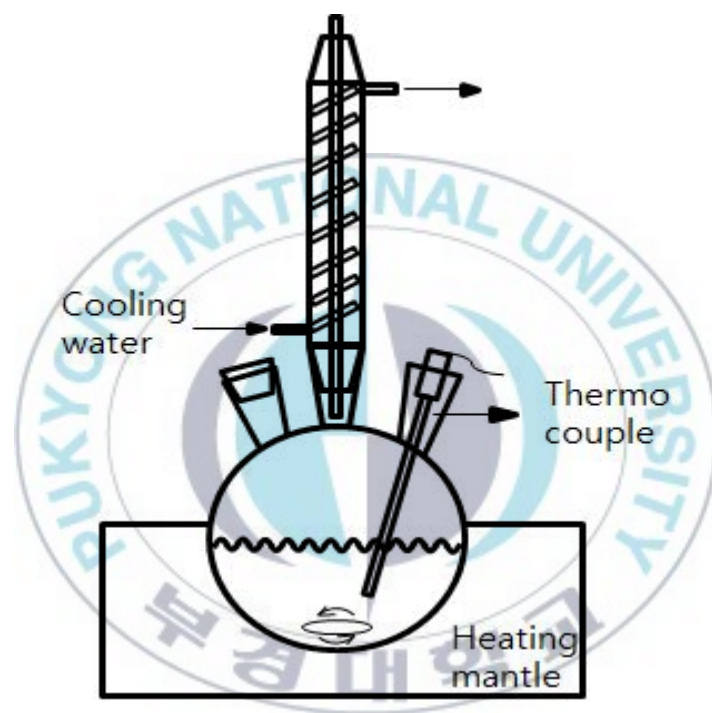


Fig 3.3. Schematic diagram of experimental system for tungsten leaching.

3.3. 텅스텐 침출 용액의 정제

텅스텐 침출용액에는 Co와 일부 불순물들이 존재하므로 고순도의 텅스텐을 회수하기 위해서는 정제과정이 필요하다. 본 연구에서는 정제 물질의 투입량과 정제물질의 영향 비교를 위하여 GR(guaranteed reagent)급의 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 37% HCl을 사용하였다.

황화물을 형성시켜 불순물을 제거하기 위한 물질로 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 경우 먼저 소량의 증류수에 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 녹여 Na_2S 용액을 제조하였다. 침출용액을 상온교반하면서 Na_2S 용액을 투입하고 일정시간이 지난 뒤 고액분리를 실시하여 정제된 용액을 회수하였다. 용액 내 Na_2S 의 농도를 0.1~0.6%로 변화시켜 Na_2S 농도가 정제에 미치는 영향을 검토하였다.

침출용액의 정제를 위해 pH 조절물질로서 HCl을 사용한 경우 용액의 pH를 측정하기 위해 pH미터를 침출용액이 담긴 비커에 설치하였다. 침출용액을 상온교반하면서 일정량의 HCl을 투입하여 pH를 조절하고 일정시간이 지난 뒤 고액분리를 실시하여 정제된 용액을 회수하였다. 용액의 pH 범위는 8~10으로 조절하여 정제에 미치는 pH의 영향에 대해 검토하였다.

각각 정제된 용액의 일부를 채취하여 유도결합 플라즈마 시스템(ICP, Perkin elmer(U.S.A), Optima 7300DV, Nexion 300D)을 이용해 용액 내 잔류 불순물 농도를 측정하였다.

ICP 결과를 토대로 각각의 정제물질의 투입량에 따른 정제효과를 검토하고 가장 우수한 결과값을 선정하여 비교함으로써 정제물질($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, HCl)의 영향을 검토하였다.

3.4. 정제용액으로부터 텅스텐 성분의 석출

정제된 용액으로부터 텅스텐 성분을 석출시키기 위해 GR(guaranteed reagent)급의 37% HCl을 일정량 투입하여 정제된 용액의 pH를 0이하로 낮추고 반응이 충분히 일어나도록 일정시간이 지난 후 진공여과를 통해 고액분리를 실시하였다. 석출물에 NaCl 성분이 잔류하지 않도록 증류수로 수회 세척한 뒤 약 55°C에서 건조시켜 노란색의 석출물을 회수하였다. 이 때 석출에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위하여 석출 후 용액의 pH를 -0.28~-0.59로 조절하였다. 석출된 분말의 중량을 측정하여 용액으로부터의 석출율과 원료분말로부터의 텅스텐 회수율을 계산하였고 X선 회절분석기(XRD, PHILIPS(Netheland), X' Pert-MPD System), X선 형광분석기(XRF, SHIMADZU(Japan), XRF-1800), 전계방사형주사전자현미경(FE-SEM, JEOL(Japan), JSM-6700F)을 이용하여 석출물의 상 및 성분분석을 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 WC/Co 초경 슬러지의 산화

초기 슬러지 입자를 둘러싸고 있는 절삭유 성분은 이후 공정에 영향을 미칠 수 있으므로 헥산을 이용하여 세척하여 제거하고 세척된 슬러지와 알칼리 용액과의 반응성을 확보하기 위해 TGA를 이용하여 산화거동을 검토하였다. 세척 후 슬러지의 TG분석결과를 그림 4.1에 나타내었다. 세척을 통해 절삭유 성분이 완전히 제거되어 온도에 증가에 따라 무게가 감소하는 영역이 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 약 700°C 이상에서 완전히 산화가 일어나며 이 때 무게증가율은 약 116%였다. 슬러지 산화결과 무게증가율은 약 116%로 TG 결과값과 일치하였고 화학양론비를 이용하여 계산한 완전 산화시 무게증가율인 약 115%와 비슷한 값을 나타내었으므로 완전히 산화가 일어난 것을 알 수 있었다. 산화된 분말은 그림 4.2와 같이 WO₃와 CoWO₄상을 나타냈으며 이 때 슬러지의 산화반응은 식 4.1, 4.2와 같다.



산화된 분말의 조성은 표 4.1와 같이 81wt.% W, 10wt.% Co로 나타났으며 그림 4.3과 같이 수마이크로 크기의 불규칙한 형태였다.

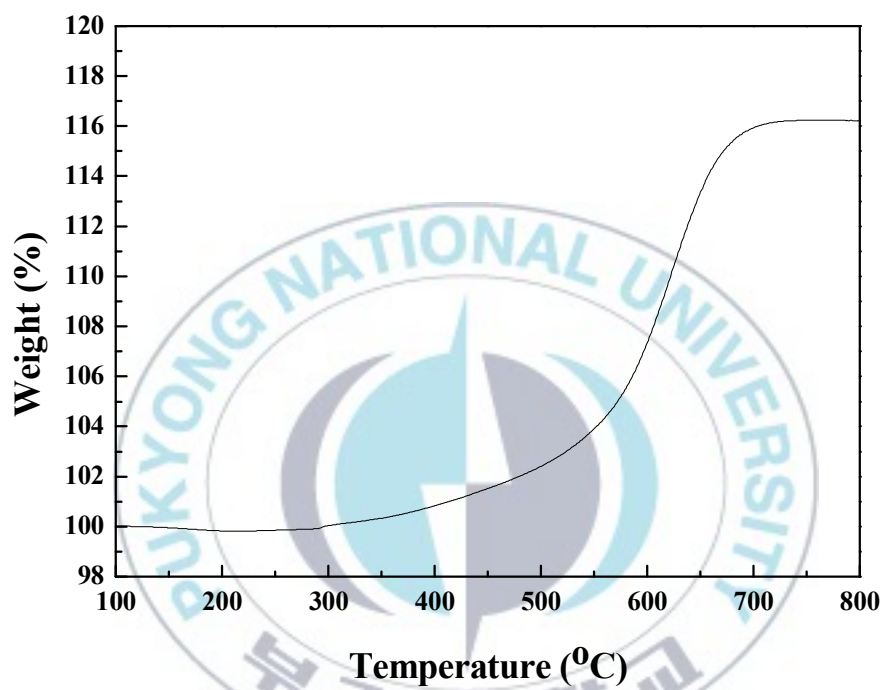


Fig 4.1. Change in the weight fraction of washed sludge.

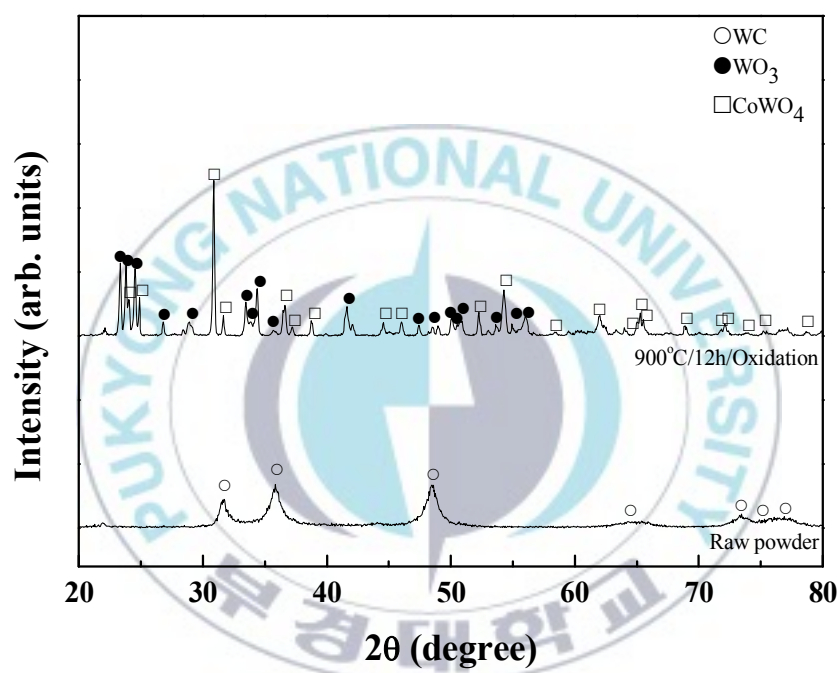


Fig 4.2. XRD patterns of oxide of WC/Co hardmetal sludge.

Table 4.1. Component of WC/Co hardmetal sludge oxide.

								wt.%
W	Co	Si	Na	Cr	Fe	Al	Ca	Total
81.01	10.24	6.47	0.61	0.56	0.40	0.22	0.48	100

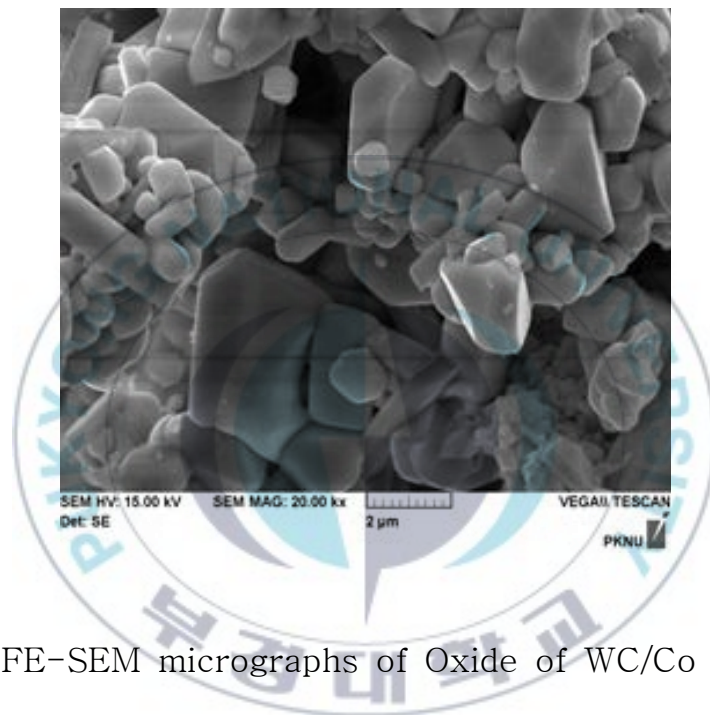
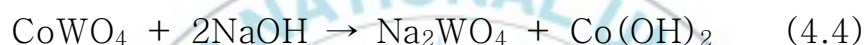


Fig 4.3. FE-SEM micrographs of Oxide of WC/Co hardmetal sludge.

4.2 텅스텐 침출에 미치는 침출공정변수의 영향

산화된 분말로부터 텅스텐을 침출시키기 위해 NaOH수용액에 넣고 가열교반하고 일정 시간이 지난 후 진공여과를 통해 용액과 잔사를 분리하였다. 잔사의 중량과 상 및 성분분석으로부터 잔사에 남아 있는 텅스텐 중량을 계산하여 원료로부터의 텅스텐 침출율을 계산하였다. 텅스텐 침출 반응식은 아래와 같다.[15]



4.2.1 침출온도의 영향

텅스텐 침출시 침출 온도의 영향을 검토하고자 70~110°C에서 텅스텐을 침출시켜 그림 4.4와 같은 침출율 변화를 얻었다. 텅스텐 침출율은 70~90°C까지는 온도가 증가함에 따라 증가하며 100°C이상에서 약 99% 이상의 침출율로 포화되는 경향을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 침출 온도가 증가하는 이유는 온도가 높을수록 반응에 참여하는 활성화에너지 이상의 에너지를 가지는 화학종의 수가 증가하여 침출반응이 촉진되었기 때문이라 생각된다. 이는 화학반응 속도가 온도에 민감한 함수임을 나타내는 아레니우스 식(4.5)을 통해서도 알 수 있다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.5)$$

위 식에서 k 는 반응 속도 상수, A 는 빈도계수, E_a 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다. 아레니우스 식에서 반응 속도 상수는 유효충돌 빈도수를 나타내는 빈도계수(A)와 활성화에너지를 넘을 수 있는 에너지를 가지는 화학종의 분율($e^{-E_a/RT}$)의 곱으로 나타내어진다.[24] 따라서 온도가 높아지면 활성화에너지를 넘을 수 있는 화학종의 분율이 증가하여 화학 반응을 촉진시키는데 기여하는 것을 알 수 있다.



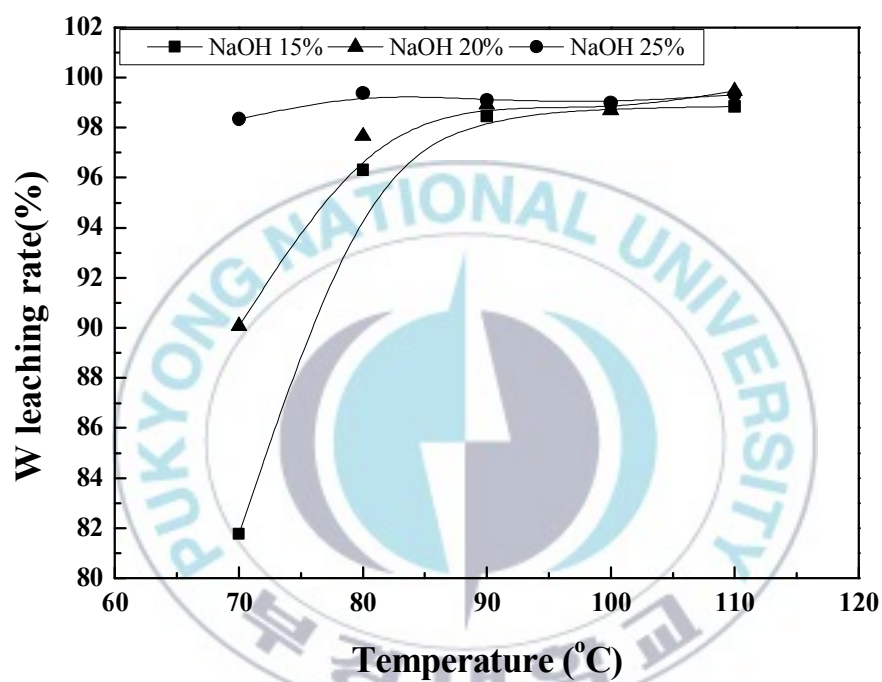


Fig 4.4. Change of tungsten leaching rate by increasing of temperature.

4.2.2 NaOH용액 농도의 영향

텅스텐 침출에 미치는 NaOH용액의 농도의 영향을 검토하고자 용액의 농도를 15~25%로 조절하여 그림 4.5에 나타난 것과 같이 침출율 변화를 얻었다. 침출율은 용액의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 100°C이상에서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 농도의 증가에 따라 침출율이 증가하는 이유는 용액 내 Na^+ , OH^- 이온의 수가 증가함에 따라 화학반응이 일어나기 위한 유효충돌수가 증가하였기 때문으로 판단된다.

4.2.2 침출시간의 영향

침출시간을 1~4시간으로 변화시켜 텅스텐을 침출시킨 결과를 그림 4.6에 나타내었다. 침출시간 증가에 따른 침출율은 큰 변화를 나타내지 않았다. 침출시간에 따라 침출율의 변화가 없는 것은 90~110°C 온도 범위에서는 침출율이 포화되는 조건이기 때문으로 판단된다.

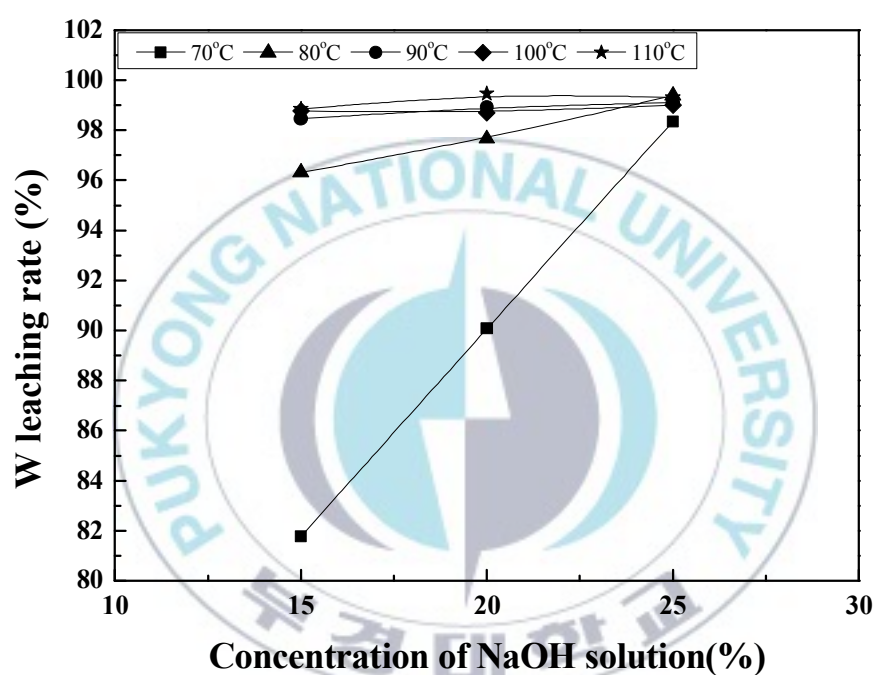


Fig 4.5. Change of tungsten leaching rate by increasing of concentration of NaOH solution.

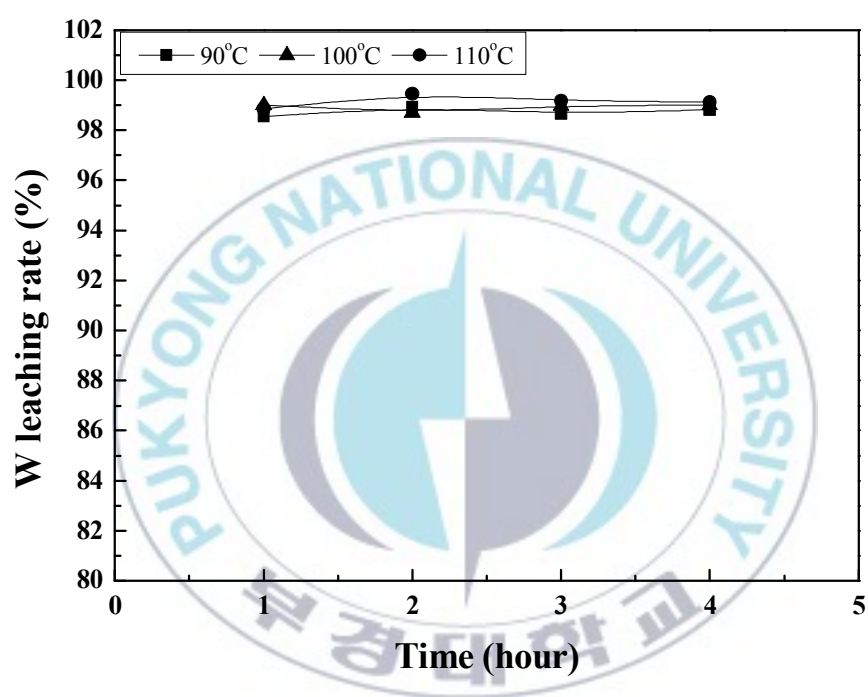


Fig 4.6. Change of tungsten leaching rate by increasing of time.

4.3 텅스텐 침출 용액의 정제에 미치는 정제공정변수의 영향

4.3.1 정제물질 투입량의 영향

침출된 용액에는 Co와 일부 불순물 성분이 포함되어 있으므로 고순도 텅스텐을 회수하기 위해서는 정제과정이 필요하다. 정제에 적합한 투입물질은 용액 내 화학종을 크게 증가시키지 않으면서 불순물 원소와의 반응성이 좋아 침전물을 쉽게 형성시킬 수 있어야 한다. 이러한 조건을 만족하는 원소로 반응성이 좋은 산소족의 두 번째 원소인 황이 포함된 황화나트륨을 선정하여 다음 반응식(4.6)과 같이 황화물을 형성시켜 용액을 정제하였다.



Na_2S 의 투입량에 따라 용액 내 잔류하는 불순물 농도를 그림 4.7에 나타내었다. 정제 전 용액 내 Co 농도는 Na_2S 투입 후 약 1ppm수준으로 감소하고 다른 불순물들과 같이 Na_2S 농도가 증가하여도 일정량 잔류하는 경향을 나타내었다. 하지만 S에 대해서는 용액 내 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. Co에 대해서는 잔사의 상 및 성분분석결과와 잔류불순물 농도로부터 정제 전후 용액 내 중량을 계산하여 정제를 통한 Co 제거율을 구하였다. Na_2S 의 농도에 따른 Co 제거율은 그림 4.8과 같이 Na_2S 농도의 증가와 관계없이 약 100%로 나타났다.

Na₂S 이외의 다른 정제물질로서 용액의 pH를 효과적으로 조절하기 위해 강산이면서 취급이 용이하고 이후 텅스텐 석출시 물에 녹기 쉬운 염을 형성하여 석출물의 순도에 영향을 주지 않는 물질로서 HCl을 선정하였다. 정제 전 텅스텐 침출 용액의 pH는 14정도의 강한 염기성으로 용액 내 Co 및 불순물들이 이온상태로 존재하므로 각 원소들이 부동태를 형성하는 pH8~10으로 HCl을 투입하여 조절하였다. HCl 투입 시 부동태 형성에 따른 화학 반응은 식(4.7)과 같이 일어날 것으로 생각된다.



HCl을 투입하여 정제한 용액에 잔류하는 불순물 농도는 그림 4.9와 같다. HCl 투입에 따라 Co 농도는 크게 감소하였으며 pH의 감소에 따라 다른 불순물들과 같이 일정량이 잔류하는 경향을 나타내었다. pH에 따른 Co 제거율은 그림 4.10과 같이 pH에 상관없이 약 100%로 일정하게 나타났다.

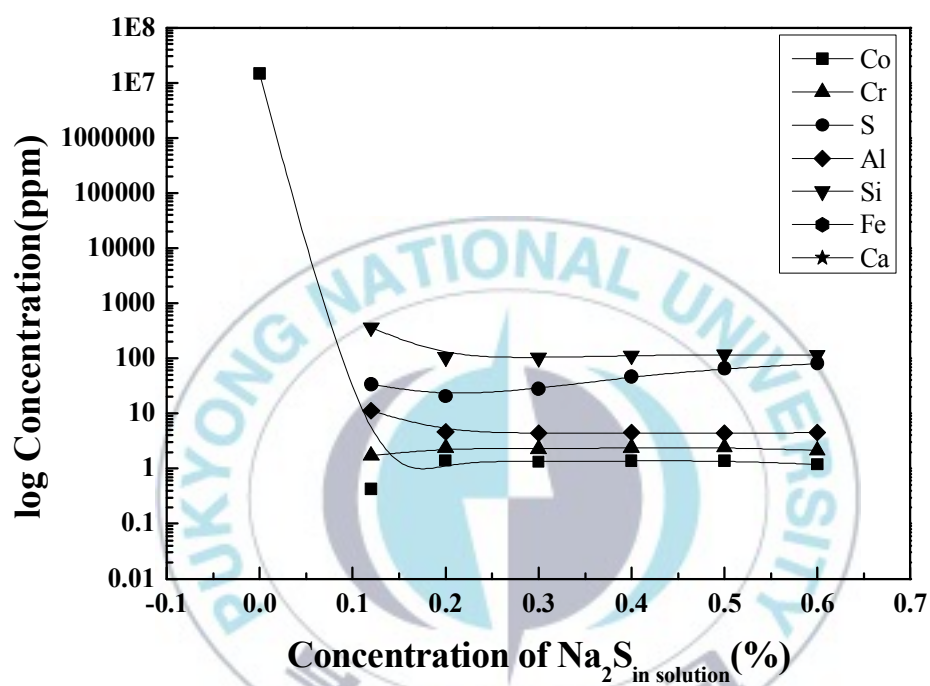


Fig 4.7. Change of concentration of remained impurities in leached liquor by increasing of concentration of Na_2S_2 .

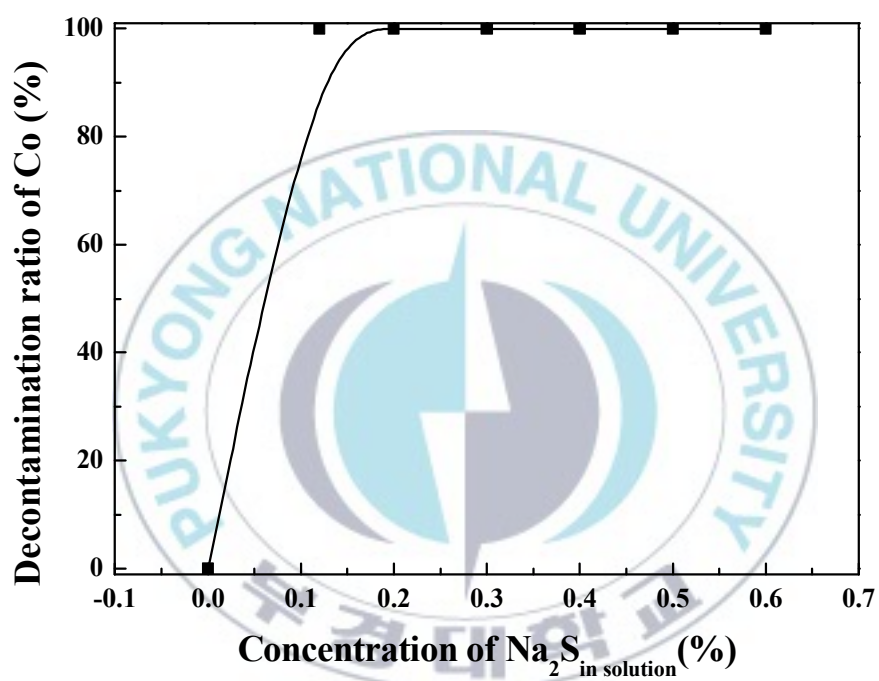


Fig 4.8. Change of decontamination ratio of Co in leached liquor by increasing of concentration of Na_2S .

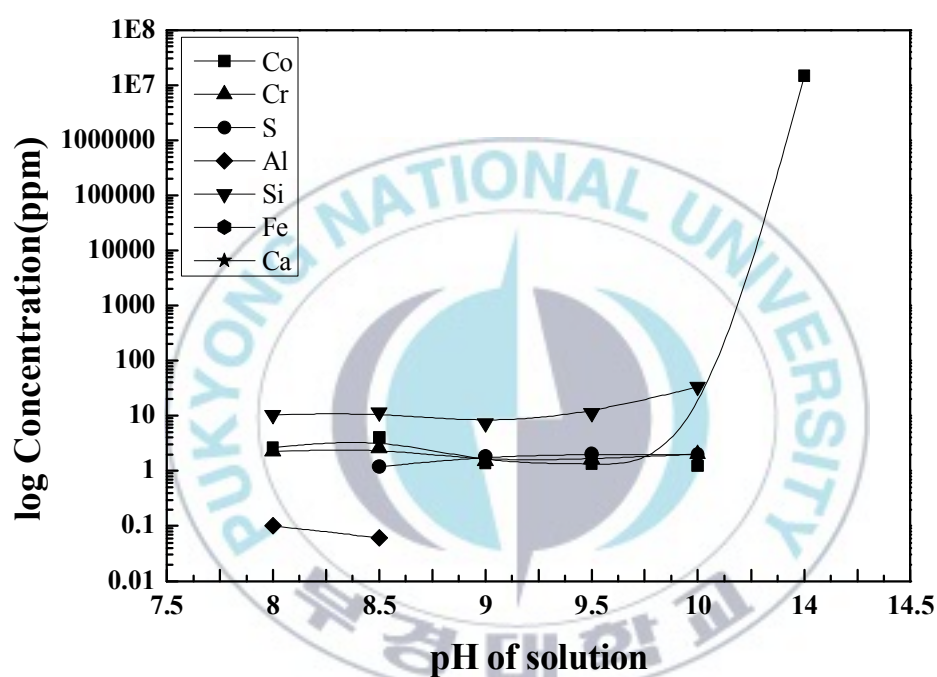


Fig 4.9. Change of concentration of remained impurities in leached liquor by decreasing of pH.

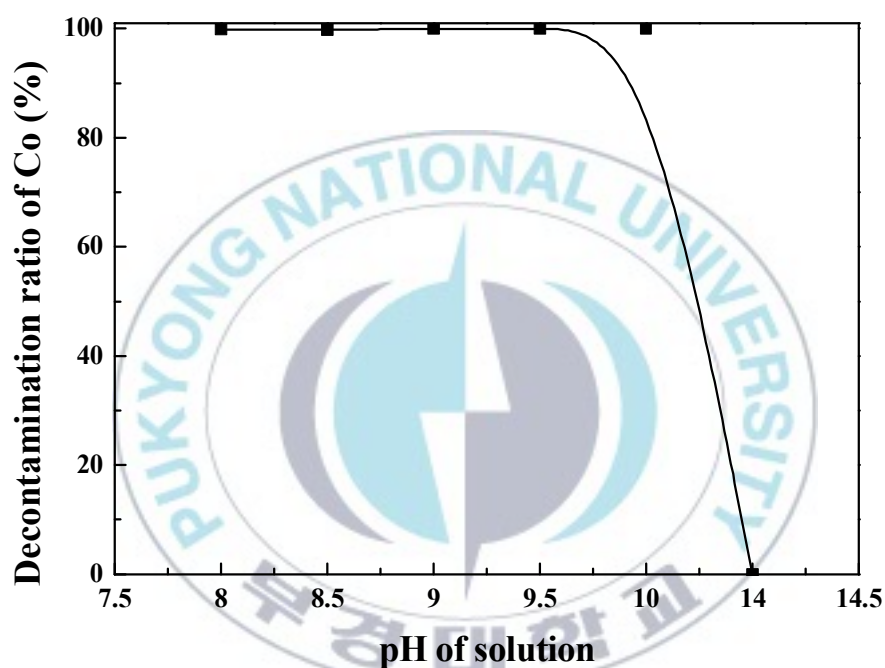


Fig 4.10. Change of decontamination ratio of Co in leached liquor by decreasing of pH.

4.3.2 정제물질의 영향

Na_2S 와 HCl 을 사용하였을 때 가장 효과가 좋은 조건(Na_2S 0.2%, pH9)을 선정하여 정제물질의 정제 효과를 비교하였다. 그림 4.11을 보면 두 물질 모두 Co 제거율이 약 100%를 나타내는 것을 알 수 있다. 그리고 그림 4.12와 같이 정제 전의 용액은 푸른색을 띄는 반면, 정제 후에는 투명한 노란빛을 띄는 것을 육안으로도 확인할 수 있었다. 하지만 표 4.2에 나타난 것과 같이 Co이외의 불순물 농도는 HCl 을 사용하였을 때 수 ppm 수준으로 감소하여 정제에 더 효과적임을 알 수 있었다. HCl 을 사용하여 pH를 감소시켰을 때 정제효과가 더 뛰어난 이유는 pH에 따른 원소의 활성화 상태차이로 생각되어진다. Co와 Si의 푸베이 도표를 예로 들어 그림 4.13에 HCl 을 사용한 pH영역(A)과 Na_2S 를 사용한 pH영역(B)을 나타내었다.[25] 각각 두 영역을 비교해보면 Na_2S 를 사용한 영역은 이온이 더 안정한 상태임을 알 수 있다. 따라서 Na_2S 를 사용한 경우 형성된 황화물이 재용해되어 이온화 되어 정제효과가 떨어진 것으로 추측된다.

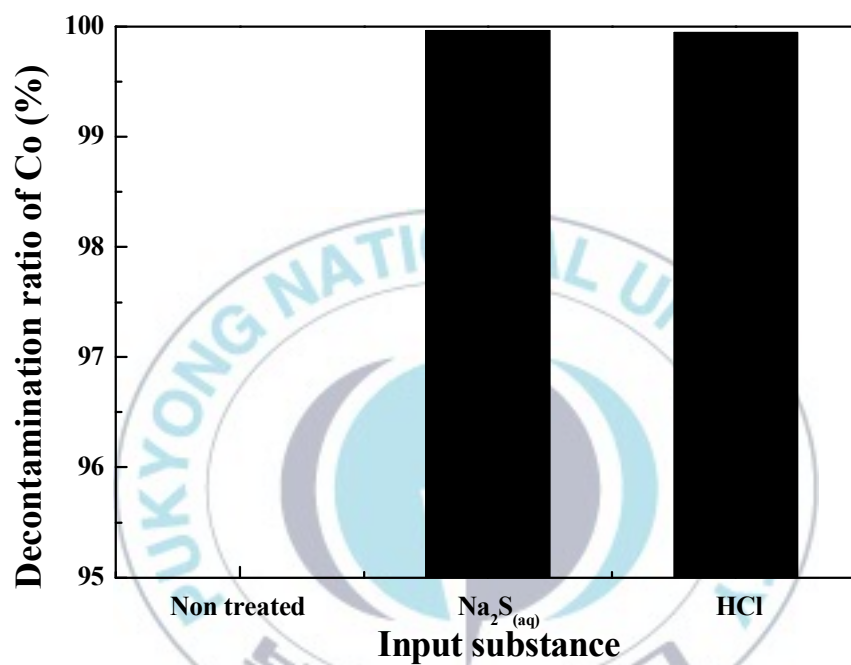


Fig 4.11. Decontamination ratio of Co in leached liquor by change of input substance.

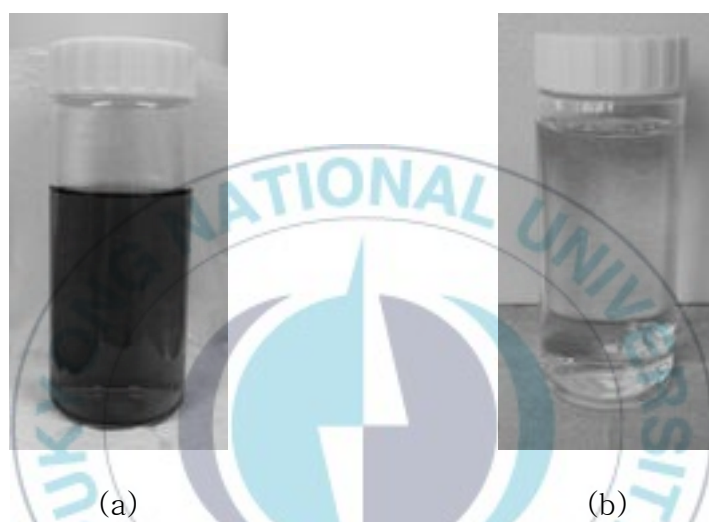
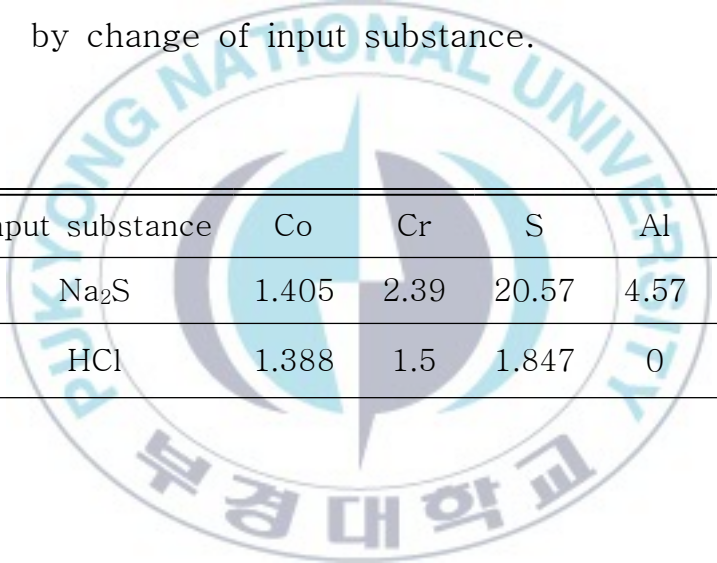


Fig 4.12. Color of tungsten leached liquor.

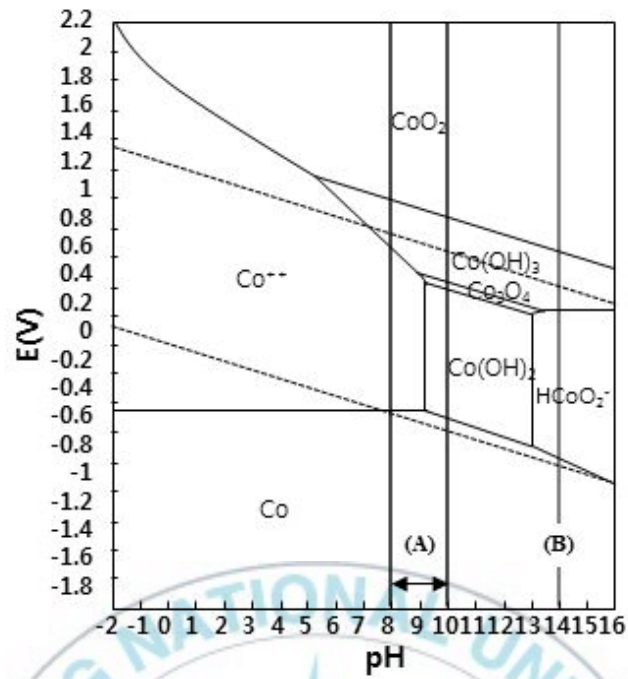
(a) Before purification.

(b) After purification.

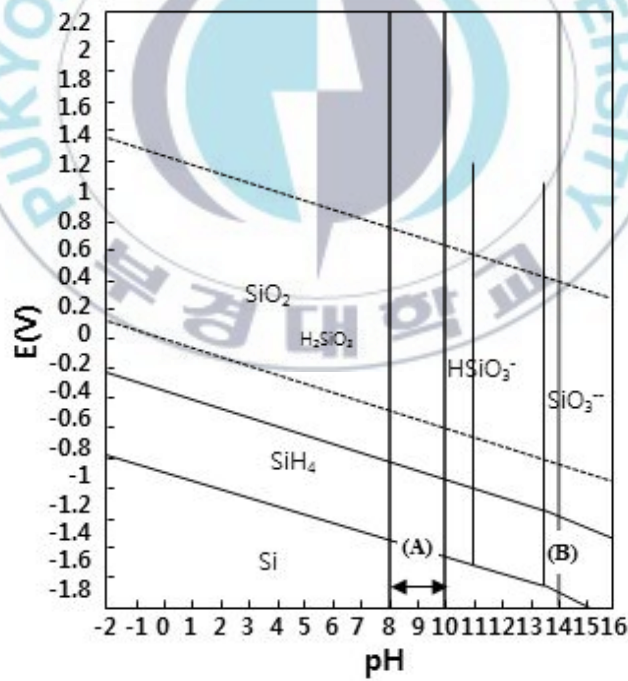
Table 4.2. Concentration of remained impurities in leached liquor
by change of input substance.



Input substance						ppm
	Co	Cr	S	Al	Si	
Na ₂ S	1.405	2.39	20.57	4.57	104.2	
HCl	1.388	1.5	1.847	0	7.299	



(a)



(b)

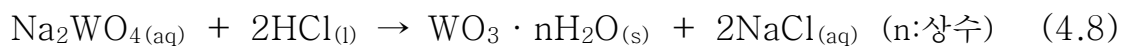
Fig 4.13. Pourbaix diagram.[25]

(a) Pourbaix diagram of Co.

(b) Pourbaix diagram of Si.

4.4 pH에 따른 텅스텐 성분의 석출

그림 4.14에 텅스텐의 푸베이 도표를 나타내었다.[25] 푸베이 도표로부터 정제된 Na_2WO_4 용액으로부터 텅스텐을 석출시키기 위해서는 용액의 pH를 낮추어 텅스텐의 활성상태를 조절하여야 함을 알 수 있다. HCl을 투입하여 pH를 감소시킬 때 텅스텐의 석출 반응은 식(4.8)과 같다.



석출 후 석출물의 NaCl 성분을 제거하기 위해 증류수를 이용하여 세척 과정을 거치는데 이 때 pH 증가로 인한 석출물의 재용해를 막기 위해 0 이하의 pH조건에서 텅스텐을 석출시켰다. 그리고 pH가 석출에 미치는 영향을 알아보기 위해 pH의 감소에 따른 텅스텐 석출량을 측정하여 용액으로부터 텅스텐 석출률을 구하여 그림 4.15와 같은 결과를 얻었다. pH의 감소에 따라 석출률은 약 94%까지 증가하다가 -0.4이하의 pH에서는 감소하는 경향을 나타내었다. -0.4이상의 pH영역에서 pH감소에 따라 석출률이 증가하는 이유는 용액 내 수소이온이 증가함에 따라 석출반응에 참여하는 이온의 유효충돌수가 증가하여 석출반응이 촉진된 것으로 생각된다. 그리고 -0.4이하의 pH영역에서 석출률이 감소한 것은 pH감소에 따른 수소이온 활동도 감소와 Cl의 활성상태 변화 때문으로 생각된다.

pH는 보통 묽은 용액에서는 수소이온의 농도의 역수의 log값으로 사용하지만 본래는 식(4.9)로 나타낸 수소이온의 활동도 역수의 log값으로 정의한 값이다. 따라서 pH의 정의와 활동도(a_{H^+})는 식(4.10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}[H^+] \quad (4.9)$$

$$pH = -\log a_{H^+} \simeq -\log[H^+] \quad (4.10)$$

여기서 γ_{H^+} 는 수소이온의 활동도 계수이며 확장된 Debye-Huckel식에 의해 식(4.11)로 나타낸 이온세기(μ)와 식(4.12)와 같은 관계를 가진다.[26]

$$\mu = \frac{1}{2}(\sum C_n Z_n^2) a_{H^+} = \gamma_{H^+}[H^+] \quad (4.11)$$

$$\log \gamma = -\frac{0.51 Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.328(\alpha \sqrt{\mu})} \quad (4.12)$$

위 식에서 C는 이온농도, Z는 전하, n은 화학종, α 는 수화반경을 나타낸다. Debye-Huckel식으로부터 이온농도가 증가하여 이온세기가 증가하면 활동도가 감소하는 것을 알 수 있다.

그림 4.16에 텅스텐이 부동태를 형성하는 pH4이하 영역의 Cl의 푸베이 도표를 나타내었다.[25] 도표에 표시된 텅스텐을 석출시킨 pH영역(A)를 보면 pH가 감소함에 따라 Cl의 활성상태가 HCl분자상을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 pH가 감소함에 따라 수소이온의 활동도와 석출 반응에 참여하는 수소이온의 수가 감소하여 석출률이 감소한 것으로 판단된다.

석출된 분말을 증류수를 사용하여 수회 세척하여 NaCl성분을 제거하고 건조하여 상 및 성분 분석을 하였다. 석출된 분말은 노란색을 띄었으며 그림 4.17과 표 4.3에 각각 pH에 따른 상변화와 성분분석 결과를 나타내었다. 석출물은 pH에 관계없이 모두 $H_2WO_4 \cdot H_2O$ 상이며 고순도를 가

지는 것으로 나타났다. 그림 4.18에 석출된 분말의 FE-SEM결과를 나타내었다. 분말의 형상은 100~300nm크기의 불규칙 판상으로 나타났다.



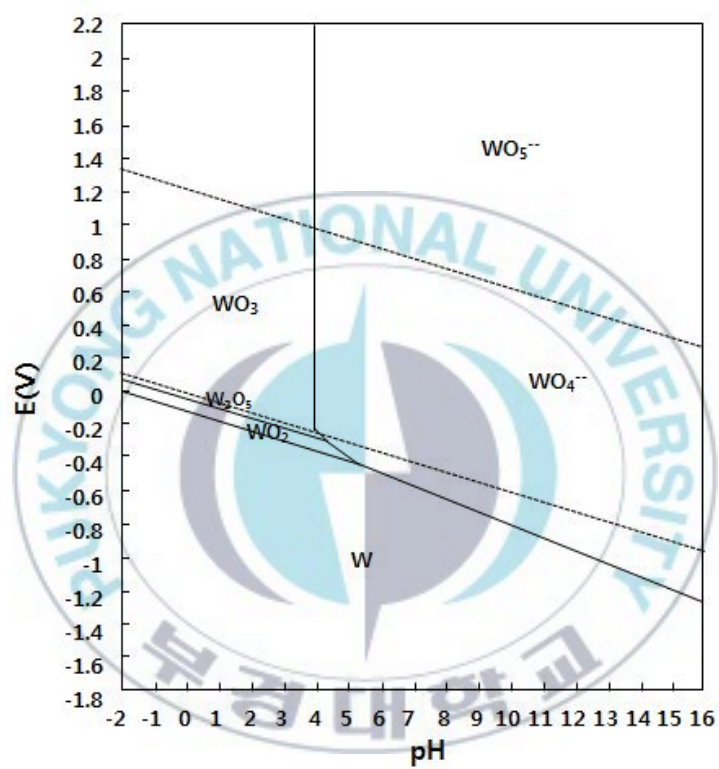


Fig 4.14. Pourbaix diagram of W.[25]

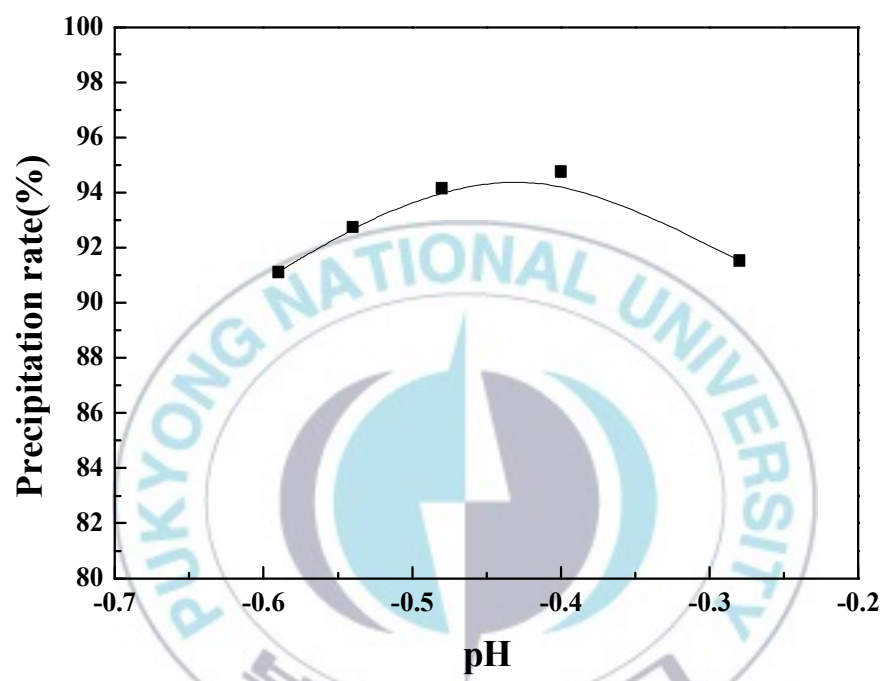


Fig 4.15. Precipitation ration from purified liquor by decreasing of pH.

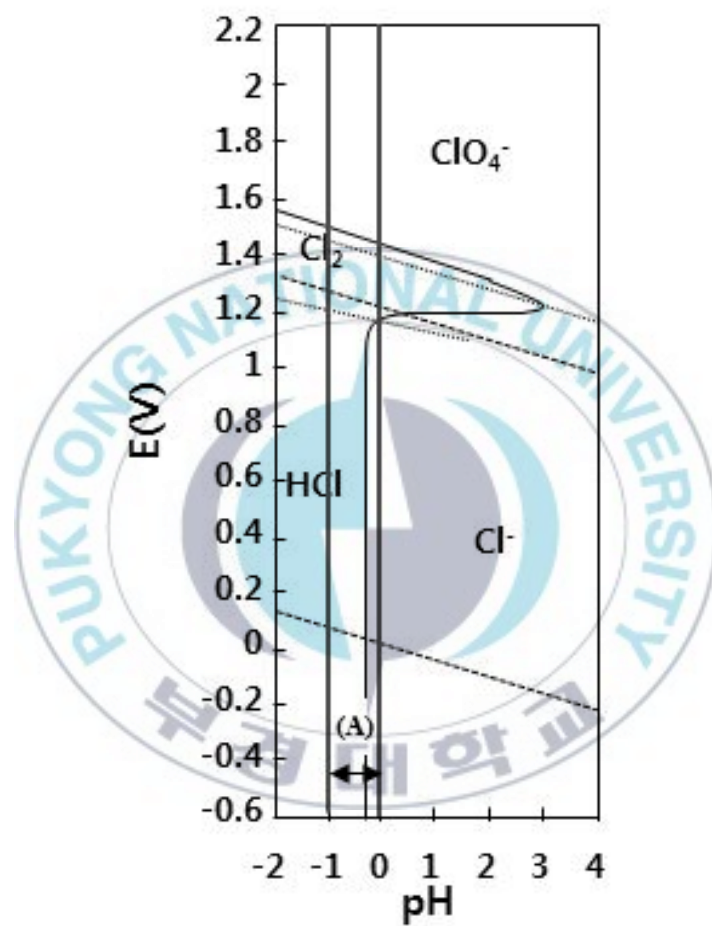


Fig 4.16. Pourbaix diagram of Cl.[25]

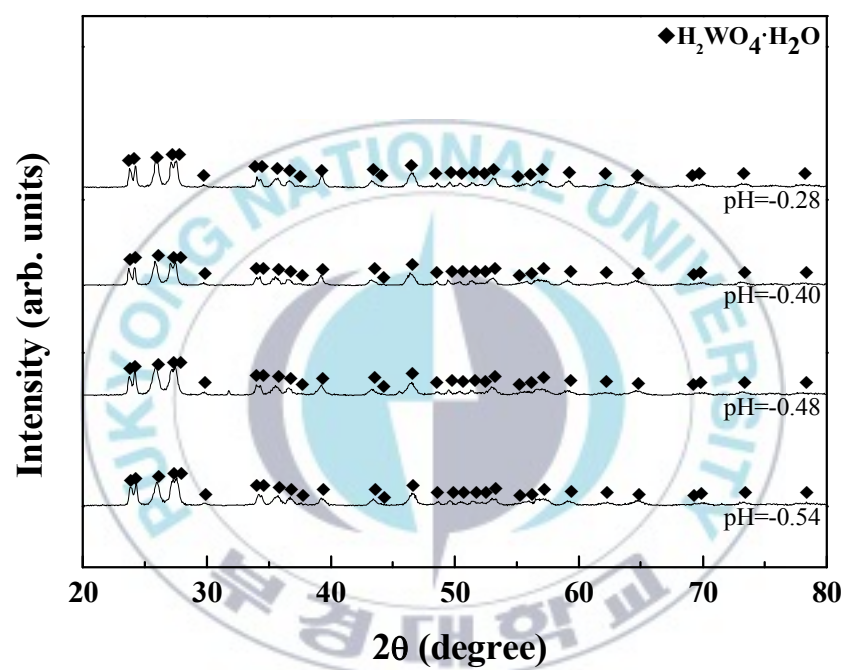


Fig 4.17. XRD patterns of precipitate on pH.

Table 4.3. Component of precipitate.

wt. %	
W	Total
100	100

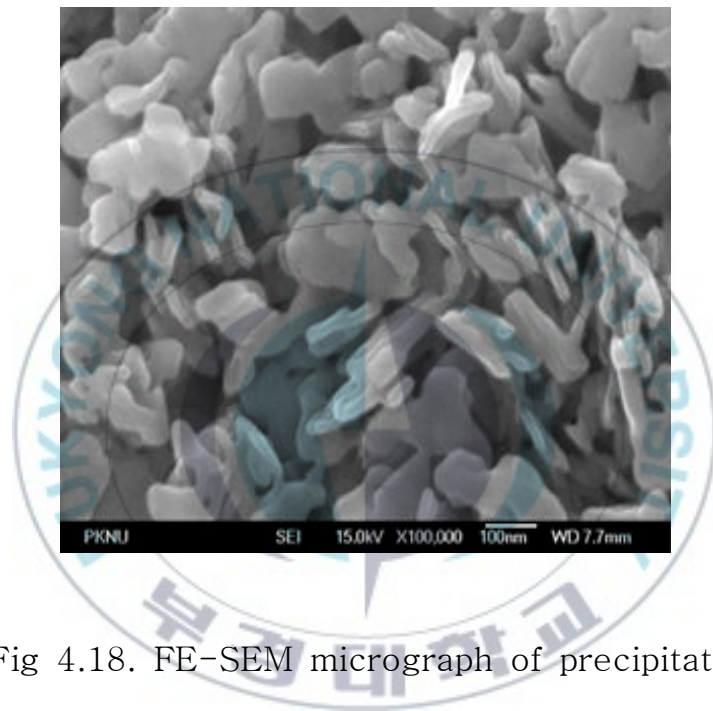


Fig 4.18. FE-SEM micrograph of precipitate.

5. 결론

WC/Co스크랩으로부터 고순도의 텅스텐을 회수하기 위한 최적의 공정조건을 도출하기 위해 WC/Co 스크랩으로부터 텅스텐 침출량 및 순도, 회수량에 영향을 미치는 공정인자에 대하여 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) WC/Co 초경합금 슬러지 산화물로부터 NaOH용액을 사용하여 텅스텐을 침출할 때 침출율은 침출 온도와 NaOH 용액 농도가 증가함에 따라 증가하고 침출 시간에는 영향을 받지 않았다.
- 2) 텅스텐 침출 용액의 정제에는 Na_2S 보다 HCl이 더 효과적이며 정제를 거쳐 고순도의 Na_2WO_4 용액을 얻을 수 있다.
- 3) 정제된 용액으로부터 텅스텐 성분을 석출 시킬 때 pH의 감소에 따라 석출율은 증가하여 pH -0.4에서 최대 94%를 나타내었으며 그 이하의 pH에서는 감소하였다. 석출을 통해 얻어진 텅스텐 성분은 pH에 상관없이 고순도 텅스텐산수화물($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)이었다.

6. 참고문헌

- [1] Jae-chun Lee, Eun-young Kim, Ji-Hye Kim : Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 29 (2011) 365-371
- [2] 희소금속산업기술센터, 희소금속 원소별 정보[텅스텐, W]
- [3] Joon-Woo song, Sang-Hyun Lee, Hyun-Seon Hong : Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, Vol 19, No. 1 (2012) 79-86
- [4] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2013, 176-177
- [5] Jinki Jeong, Jae-chun Lee, Sang-woo Park : J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol.21, No. 1 (2012) 82-92
- [6] 鄭埏 : J. of the Korean Inst. of Metals, Vol 24, No. 12 (1986) 1342-1345
- [7] P.G. Barnard et al. : U.S. Patent. No. 3,595,484. July 27 (1971)
- [8] Jae-Hwan Pee, Yoo-Jin Kim : J. of the Korean Ceramic Society, Vol 48, No. 2 (2011) 173-177
- [9] Erik Lassner and Wolf-Dieter Schubert : Tungsten, Properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds (1999) 382-384
- [10] L. Fiedman et al. : U.S. Patent. No. 3,184,669. May 8 (1965)
- [11] Jap. Patent. No. 44-27457

- [12] Han-Sang Kwon : “Synthesis of WC/Co Hardmetal Powder by Dried Oxidation and Carbothermal Reduction Process”
Department of Materials Processing Engineering, Graduate school, Pukyong Natinal Uni. (2004) 1-33
- [13] 엔빌테크놀로지스 주식회사 : Korean Patent. No. 10-2008-0110403. Dec 18 (2008)
- [14] 野瀬 勝弘 : 金屬, Vol. 81, No. 11 (2011) 908-915
- [15] “폐초경 스크랩의 고도순환 기술개발(1단계 보고서)”,
지식경제부 (2011) 20-82
- [16] Jap. Patent. No. 52-108302
- [17] Stephen W.H.Yih, Chun T.Wnag : Tungsten sources,
Metallurgy, Properties, and Applications (1979) 405-422
- [18] ASM HANDBOOK : Powder Metal Technologies and Applications, Vol.7 (1998) 188-199
- [19] Geoffrev. and E. Spriggs : In. J. Refract. Hard Mater., 15 (1997) 3
- [20] 이우상 : “Study on the recycling of tungsten carbide hard alloy sludge” 신소재공학과, 국민대학교 대학원 (2009) 6-10
- [21] P.Schwarzkopf and P.Kieffer : Cemented Carbide, Macmillan Co, Newyork (1960) 136
- [22] 희소금속산업기술센터, 텅스텐 [W] 수출입 현황
- [23] 한국세라믹기술원 : Korean Patent. No. 10-2011-0029853. Mar 23 (2011)
- [24] Steven S. Zumdahl, Susan A. Zumdahl : Chemistry seventh edition, 자유아카데미 (2008) 570-571

- [25] Marcel pourbaix : ATLAS OF ELECTROCHEMICAL
EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS (1966) 280-603
- [26] 정우식 : 기본 물리화학 (2007) 143-145



감사의 글

정말 쉽 없이 달려온 6년이라는 대학생활이 이제 논문으로 결실을 맺고 정든 학교를 떠난다고 생각하니 시원섭섭한 마음이 앞섭니다. 먼저 그동안 뒷바라지 해주신 부모님, 연구할 때 필요한 마음가짐이나 갖춰야 할 자세를 가르쳐주신 이길근 교수님 정말 감사드립니다. 수업 시간으로밖에 뵙지는 못하였지만 수업시간마다 항상 최선을 다하시고 학부생들을 위하는 마음으로 강의해주셨던 교수님들께도 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

사회적으로나 내면적으로 부족한 부분을 항상 챙겨주고 같이 열심히 지냈던 주혜언니, 철민이오빠, 해영이오빠 정말 고마워요. 오래 보지는 못했지만 승민이오빠, 성진이오빠, 채선이오빠 다같이 실험실에서 북적북적 실험하고 즐거웠어요. 앞으로 실험실 생활 열심히 할 태식이랑 영민이, 상철이 파이팅이야~ 그리고 힘들 때마다 든든한 버팀목이 되어준 수정이, 가영이, 인국이, 친구들과 많은 지인분들 정말 고맙고 감사드려요. 많은 사람들 덕분에 제가 부족한 점을 배워가며 한층 더 나은 모습으로 졸업하게 된 것 같습니다.

마지막으로 사랑하는 엄마, 아빠, 성대 항상 부족하고 못한 누나지만 믿고 지켜봐주고 듬직하게 생각해줘서 정말 고맙고 사랑해요! 이제 앞으로 더 나아지는 모습 보이도록 노력할게요.

2014년 12월 22일

권 지 은 올림