

## 황산용액을 이용한 초경합금 슬러지로부터 코발트 및 텅스텐의 분리 침출 거동

안종관\* · §이진영\*\*

\*중원대학교 소방안전학과, \*\*한국지질자원연구원 자원활용연구본부

### Separation Leaching Behaviors of Cobalt(Co) and Tungsten(W) from Tungsten Carbide Sludge by Sulfuric Acid Solutions

Jonggwan Ahn\* and §Jin-Young Lee\*\*

\*Dept. of Fire prevention and Safety, Jungwon University, 85 Goesan-gun, Chungbuk, Korea

\*\*Mineral & Materials Processing Div., Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea

#### 요 약

초경 합금은 전략 소재 금속 가공공정에서 중요한 소재이며, 국내의 원료 수급, 공급망 안정 및 첨단 산업화를 위하여 코발트나 텅스텐 등 관련 유가 금속의 재활용 기술개발이 시급한 실정이다. 이에, 본 연구에서는 WC-Co계 초경합금 슬러지와 배소한 각각의 시료를 황산 침출법을 이용하여 코발트(Co) 및 텅스텐(W)을 침출하는 실험을 수행하였다. 실험 결과, Co 침출의 최적 조건은 슬러지와 침출액과의 고액비(Solid-Liquid ratio)의 경우 1:20, Co와 황산의 몰비는 5.8, 침출온도는 80°C, 침출시간은 7시간이며, 이 때 침출율은 약 72.6%로 산출되었다. 추가적으로, 2단 침출을 적용된다면 최대 83%의 Co가 회수될 수 있는 것으로 보인다. 이에 반해 텅스텐의 침출율은 5% 이하였다. 본 실험결과에서 제시된 황산 침출 공정을 통하여 초경합금 슬러지로부터 코발트 및 텅스텐을 분리 회수할 수 있을 것으로 기대된다.

**주제어** : 초경합금 슬러지, 재활용, 황산침출, 코발트, 텅스텐

#### Abstract

Cemented carbide is an important material in strategic materials, and the development of recycling technologies for valuable metals such as cobalt(Co) and tungsten(W) is urgently needed to ensure sufficient domestic raw material supply, supply chain stability, and high-tech industrialization. In this study, an experiment was conducted to leach Co and W from roasted WC-Co cemented carbide sludge by sulfuric-acid leaching. From this experiments, the optimal conditions for Co leaching included a sludge/leachate solid-liquid ratio of 1:20, Co/sulfuric acid molar ratio of 1/5.8, leaching temperature of 80°C, and leaching time of 7 h. Under these conditions, the leaching rate was calculated to be approximately 72.6%. In addition, up to 83% Co can be recovered when two-stage leaching is applied. By contrast, the leaching rate of W was less than 5%. The results of this experiment demonstrate the possibility of separating and recovering Co from W in cemented carbide sludge by sulfuric-acid leaching.

**Key words** : Cemented Carbide Sludge, Recycling, Sulfuric Acid Leaching, Cobalt, Tungsten

· Received : August 25, 2023 · Revised : September 19, 2023 · Accepted : September 20, 2023

§ Corresponding Author : Jin-Young Lee (E-mail : jinlee@kigam.re.kr)

Mineral Processing & Metallurgy Research Center, Resources Utilization Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahank-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, 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.

## 1. 서 론

초경 합금은 금속 탄화물(WC, TiC, TaC)과 결합 금속 (Co, Ni, Fe)으로 구성된 합금으로 금속 가공에 필수적으로 사용되는 중요한 소재로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 그 중 텅스텐 초경합금은 탄화텅스텐(WC)을 코발트(Co)와 결합시킨 복합재료로써 주로 절삭, 절단용 공구, 내마모용 부품 및 금형 소재로 이용되고 있다. 초경합금을 구성하는 원소는 고용점의 희유 금속으로서 공구, 초전도체, 광통신 등의 산업에서 광범위하게 사용되고 있으나, 이들 희유 금속은 고가이며 매장량이 적고, 한국의 경우, 금속 원료를 대부분 수입에 의존하고 있으며, 초경 합금의 원료인 텅스텐과 결합금속인 코발트 니켈 등은 중국 등 일부 지역에 편중되어 다양한 국제정치적 상황의 변동에 따라 자원 무기화의 위험성도 존재한다<sup>2)</sup>. 특히 국내 초경합금 시장은 무려 1조원 이상에 달하고 있으며, 주 재료인 텅스텐카바이드를 수입하는데 400억 원 이상을 사용하므로<sup>3)</sup> 국내의 원료 수급, 공급망 안정 및 첨단 산업화를 위하여 재활용이 시급한 실정이다.

WC-Co계 초경합금을 이용한 공구의 제조공정 중, 최종 제품으로 출하되기 전에 기계가공 또는 열간 정수압 처리 등의 후처리 공정에서 초경합금 슬러지가 다량 발생한다<sup>4)</sup>. 슬러지에는 텅스텐, 코발트, 니켈 등과 같은 부가가치가 높은 희유금속들이 함유되어 있으므로 슬러지의 자원 재활용은 자원 확보의 관점에서 매우 중요하다. 폐초경 스크랩 재활용 기술의 국내외 연구 동향을 보면, 공정 중 스크랩에 대해 분쇄 등의 단순 처리를 통해 원료 분말로 재사용이 되거나, 물리적, 화학적 방법으로 재생하는 방법<sup>5)</sup>이 있으나, 후자의 경우 폐초경합금의 고용점, 고강도의 특성 때문에 재생에 어려움이 많고, 환경 문제도 크게 야기되는 것으로 알려져 있다<sup>6)</sup>. 이 같은 폐초경의 재활용을 위한 회수 방법으로는 산처리법<sup>2)</sup>, 아연용융법<sup>6,7)</sup>, 고온 열처리법<sup>8)</sup>, 고속 분쇄법<sup>9)</sup> 등이 알려져 있다. 이 중 아연용융법은 용융 아연 중에 초경합금을 침지시켜 코발트를 아연에 결합시켜 분리하고, 진공 증류를 통해 아연을 제거하여 회수하는 방법<sup>8)</sup>으로 이러한 방법은 대량의 아연 사용에 의한 환경 문제 및 복잡한 설비에 의한 초기 투자 비용이 높은 단점이 있다. 또한 고온 열처리법<sup>9)</sup>은 고온의 산화 공정에 의한 에너지 소모가 크며, 고속 분쇄법은 고가의 특수 파쇄기를 도입해야 하는 문제점이 있다. 산처

리법의 경우 스크랩을 산용액 처리 후 텅스텐을 회수하는 방법으로 텅스텐과 코발트의 분리가 용이하나 산용액의 사용에 의한 환경 부담이 큰 단점이 있다<sup>10)</sup>.

이와 같이 초경합금 스크랩 또는 슬러지의 순환활용은 건식처리 후 초경합금의 원료분말로 재사용하거나, 스크랩으로부터 텅스텐 코발트 등 유가금속을 개별적으로 회수하여 산업원료화 하는 것으로 대별된다. 이를 위한 방법으로는 고온을 이용한 용해법<sup>10)</sup>과 습식법을 이용한 함유 유가자원 재활용<sup>11)</sup> 등이 있는데 최근 들어 고순도 금속 소재 및 고기능을 이용한 첨단 소재로의 활용가치가 증대됨에 따라 습식법을 이용한 재활용에 대한 관심이 높아지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 국내에서 발생하는 주로 발생하는 2 종류의 WC-Co계 초경합금 슬러지와 이를 공기 중에서 배소한 각 시료를 황산 침출법을 이용하여 코발트 및 텅스텐을 침출하는 실험을 수행하였다. 실험 조건에 따른 코발트 및 텅스텐 금속의 침출 거동을 조사함으로써 초경 슬러지에 함유된 코발트 및 유가금속의 회수 가능성을 검토하는 연구를 진행하였다. 참고로, 본 연구는 초경 가공 슬러지로부터 유가금속 회수 공정 실증화 공정의 활용 가능성의 기초 자료로 이용하는 것을 목적으로 수행하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 실험에 WC계 초경합금 슬러지는 국내 D사에서 제공된 2 종류의 초경합금 슬러지를 사용하였다. 초경합금 생산 과정에서 수거된 폐기 슬러지이며, Co, W 등 회수 가능한 유가금속이 비교적 많이 함유된 고품량 슬러지(HWC: High W(tungsten) Cemented Carbide)와 상대적으로 적게 함유된 저품질 슬러지(LWC: Low W(tungsten) Cemented Carbide)를 함께 원료 시료로 사용하였다. WC 제품 생산 공정에서 포함되는 여러 금속원소들이 이 WC 슬러지에 함유되어 있으며, 위 2종의 슬러지와 이를 배소한 고품량 및 저품질 배소 슬러지(HWCR: High W(tungsten) Cemented Carbide Roasted 및 LWCR: Low W(tungsten) Cemented Carbide Roasted)를 ICP(Induced Coupling Plasma: ICPS-1000IV, SHIMADZU Co., Japan))로 분석하였다.

분석 결과 산출된 슬러지의 화학조성을 Table 1에 나타내었는데, 이를 보면 HWC는 WC 슬러지중 금속 함량

**Table 1.** Chemical compositions of 4 species of WC sludge as a raw material for this study

Element	Content(wt%)			
	HWC sludge	LWC sludge	HWCR sludge	LWCR sludge
W	77.8	42.9	72.8	54.0
Co	9.49	4.14	7.50	5.32
Si	-	16.09	-	-
Fe	<0.01	0.04	0.833	0.951
Cu	0.095	0.70	0.086	0.542
Ni	0.045	0.40	-	-
Cr	-	0.12	0.585	0.472
Others(Na, K, P, etc.)				

이 비교적 높은 슬러지를, LWC는 금속 함량이 적은 슬러지를 지칭한다. HWC는 고함량 슬러지를 공기중에서 약 800°C, 1시간 배소(roasting)한 것이며, LWCR 또한 저함량 슬러지를 같은 방법으로 배소한 것이다. Table 1에서 HWC 시료는 텅스텐이 약 77.8%, 코발트가 약 9.5% 함유되어 있으며, LWC 시료는 텅스텐이 약 42.9%, 코발트가 약 4.17% 함유되어 있는 것으로 파악되었다. 두 시료 사이에 텅스텐과 코발트의 비율이 약 2배 가까이 차이가 나는 것을 알 수 있다. 또한 저함량 슬러지에는 실리콘이 약 16% 이상 함유되어 있으며 기타 금속원소들도 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 배소한 시료는 실리콘이 제거되어 텅스텐과 코발트의 함량이 배소 전보다 약간 증가되었음을 확인할 수 있다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. WC 슬러지 전처리

WC 초경합금을 절삭용 blade(톱날)로 사용할 경우, 절삭과정에서 절삭유(coolant)를 사용하기 때문에 슬러지에는 상당량의 절삭유가 함유되어 있다. 이 절삭유는 금속과 침출제의 화학반응을 저해하는 요소로 작용할 수 있기 때문에, WC슬러지로부터 유가 금속을 회수하기 위한 습식공정에서는 이 절삭유를 세척해야 한다. 세척방법으로는 유기용매를 사용하는 방법, 절삭유를 고온 산화시키는 방법, 초음파를 통한 표면세척 등의 방법<sup>12,13)</sup>이 있으나, 본 연구에서 비교적 불순물의 발생량이 적으며 사용이 간단한 유기용매법으로 적용하였다.

또한, 유기용매로는 유기물 세척용으로 많이 사용되는 n-헥산, 아세톤 및 톨루엔 3종(Dongyang Co., 1<sup>st</sup> Grade)

을 사용하였다. 이러한 용매로 상온에서 1시간 WC 슬러지를 세척한 후 침출 실험을 진행하였다.

### 2.2.2. 침출 실험

침출 실험은 황산용액을 이용한 산침출을 진행하였다. 황산침출실험은 pyrex 재질의 5구 반응기에서 진행되었는데, 각 반응기마다 교반기, 온도계, 응축기 등을 설치하였다. 침출용액의 황산농도에 대한 영향을 고려하기 위하여 슬러지내 함유된 Co의 함량을 기준으로 한 황산과의 몰비(당량비)를 변화시키며 Co의 침출량을 산정하였다. 황산용액으로 침출되는 Co와 W의 침출율은 슬러지 원료 중의 Co, W 함량 대비 침출후 여액중의 분석된 Co, W의 양으로부터 다음 식 (1)과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} \text{Leaching rate (\%)} \\ = \frac{\text{Cb or W amount of leachate, analysed(g)}}{\text{Cb or W content from sludge(g)}} \quad (1) \end{aligned}$$

본 연구에서는 슬러지내 Co 함량 대비 침출제 황산과의 몰비를 변화시키면서, Co와 W의 침출실험을 수행하였다. 이때, 슬러지 무게와 침출용액 황산과의 고액비(pulp density)는 1:20, 교반속도는 400 rpm으로 고정하였다. 침출용액의 Co, W 등 함유금속에 대한 화학분석은 전술된 ICP를 이용하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 절삭유 제거 효과

WC 슬러지에 함유된 절삭유를 제거하기 위하여 사용

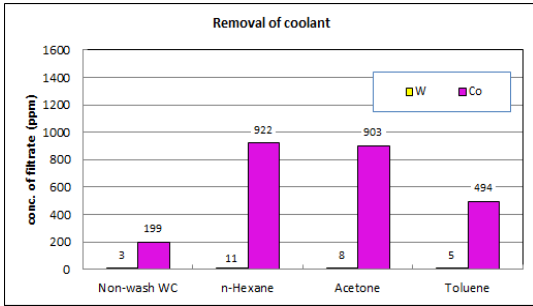


Fig. 1. Washing treatment of coolant by various solvents in WC sludge.

된 3 종류 용매의 절삭유 제거 효과를 분석하였다. 구체적으로, 유기물 세척용으로 많이 사용되는 유기 용매인 n-헥산, 아세톤 및 톨루엔 3종을 사용하여 고합량 WC 슬러지를 세척 전처리를 수행한 다음, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액으로 25°C, 1시간 침출한 후, 여과여액에 대한 금속 성분 분석을 실시한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 WC 슬러지 표면의 절삭유를 세척한 경우가 그렇지 않은 경우보다 약 2.5배에서 4배 이상 코발트 침출이 증가한 것으로 관찰되었다. 또한 각 용매 별로 침출효과가 다른 것으로 나타났는데, 이는 용매 별 세척 효과의 차이에 기인한 것으로 보인다. 절삭유 제거 결과를 보면 n-Hexane이 절삭유 세척용매로서의 효과는 가장 좋았지만, n-Hexane이 Acetone보다 약 4배 이상 고가이고, Acetone이 n-Hexane 대비 98% 성능을 보였다. 이에, 향후 본 실험에서는 WC 표면 절삭유 세척용매로 Acetone을 사용하였다. 즉, 황산 침출 시료로 WC 슬러지를 Acetone을 이용하여, WC 슬러지 50 g당 아세톤 1 L의 고액비 1:20 조건에서 1시간동안 교반하며 세척하였고, 세척된 슬러지를 건조오븐에서 40°C, 24시간 동안 건조한 후 본 침출실험에 사용하였다.

### 3.2. 황산용액에 의한 고합량 WC 슬러지(HWC) 침출

침출용액의 황산농도에 대한 영향을 고려하기 위하여 슬러지내 함유된 Co의 함량을 기준으로 한 황산과의 몰비(당량비)를 변화시키며 Co의 침출량을 조사하였다. 슬러지내 Co 함량과 침출제 황산과의 몰비를 변화시키면서, Co와 W의 침출량을 실험하였다. 이때, 슬러지 무게와 침출용액 황산과의 고액비(pulp density) 1:20, 25°C, 반응시간은 3 hr에서 실험하였다. 황산 용액의 농도를

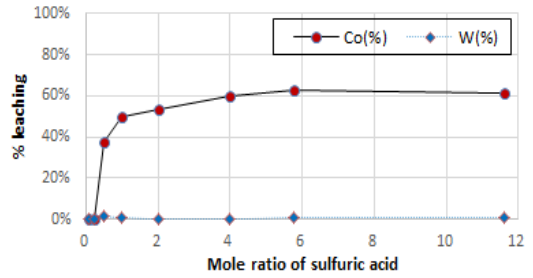


Fig. 2. Leaching percentage(%) of high WC sludge on the variation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations.

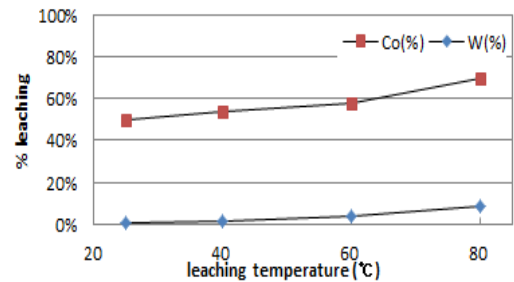


Fig. 3. Leaching percentage(%) of high WC sludge on the variation of reaction temperatures.

0.5-11,6 M까지 변화시키면서 관찰된 고합량 WC 슬러지의 침출 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보면, Co 침출량은 황산과의 몰비가 2.0이 될 때까지 급격히 증가하다가 몰비 증가에 따라 침출량이 완만해지는 경향을 띄고 있다. 또한 황산과의 몰비가 5.8에서 62.5%로 가장 높게 나타난 이후에, 몰비가 증가하여도 Co 침출량은 증가하지 않았다. 반면, Co에 비하여 W의 침출량은 거의 나타나지 않으며, 황산과의 몰비의 영향도 거의 없음을 알 수 있었다. 참고로, 기존 연구에 의하면, 텅스텐은 산성용액에서 중합체로 존재하며 낮은 pH에서 텅스텐산으로 침전될 수 있다고 보고되었다<sup>2)</sup>. 본 연구에서도 침출액의 pH가 낮은 점을 고려하면, 텅스텐은 텅스텐 산으로 침전되어 낮은 침출율을 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 온도를 25-80°C로 변화시키면서 침출실험 시 Co와 W의 침출 결과를 나타낸 것이다. 이때 슬러지와 황산용액과의 고액비(pulp density) 1:20이고, Co와 황산의 몰비는 1:1, 침출시간은 3 hr 조건하에서 실험하였다. Fig. 3에 보는 바와 같이, Co 침출량은 침출온도가 증가함에 약 50%에서 70%로 증가하였으며 본 실험의 최대온도 조

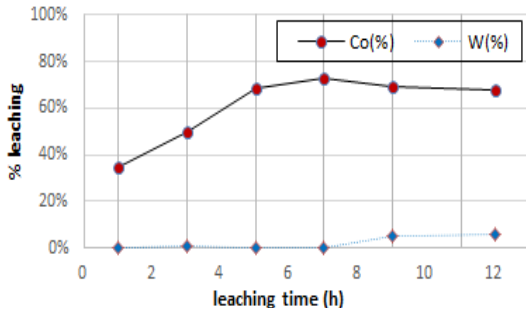


Fig. 4. Leaching percentage(%) of high Co-WC sludge on the variation of leaching duration.

긴인 80°C에서 가장 높은 침출율 69.5%를 나타내었다. W의 침출은 역시 Co와 비교하여 매우 저조하였으며, 80°C에서 최대 8.8%에 불과하였다.

Fig. 4에는 침출시간 변화실험에 따른 결과를 나타내었다. 침출용액 황산에 의한 Co와 W의 침출에 대하여 침출반응 시간을 1-12 hr 변화 실험을 수행하였다. 슬러지 무게와 침출용액 황산과의 고액비(pulp density) 1:20이고, Co와 황산의 몰비는 1:1, 침출온도는 25°C 조건 하에서 실험하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 침출시간이 증가함에 따라 Co 침출량은 증가하여 침출시간 7시간에서 최대 Co 침출량인 72.6%에 달하였다. 그 이후에는 오히려 Co 침출량이 감소되었다.

W의 최대 침출량은 침출시간이 9시간에서 나타났지만, Co에 비교하면 매우 적었다. 한편, 침출실험에서 회수된 여과 잔사를 재침출을 시도하였다. 황산과의 몰비는 1:1, 침출온도 25°C 조건을 동일하게 적용하였다. 그 결과 Co는 10.4%가 더 회수되어 최대 83%의 Co가 회수될 수 있음을 알 수 있었다. 그러므로 1단 침출 후, 잔사로부터 2단 침출을 적용하면 높은 침출율을 기대할 수 있다.

### 3.3. 황산용액에 의한 저함량 WC 슬러지(LWC) 침출

Co 함량이 비교적 적은 저함량 슬러지(LWC, Table 1 참조)를 황산용액으로 침출하는 실험을 진행하여 침출 거동을 조사하였다. Co 함량과 침출체 황산과의 몰비를 변화시키면서 실험하여 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이때 슬러지와 침출용액과의 고액비(pulp density)는 1:20으로 고정하였고, 침출 온도는 25°C, 침출시간은 3 hr 조건하에서 실험하였다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이, Co 침출량은 황산과의 몰

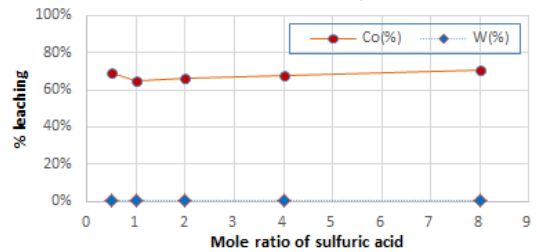


Fig. 5. Leaching percentage(%) of low WC sludge(LWC) on the variation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations.

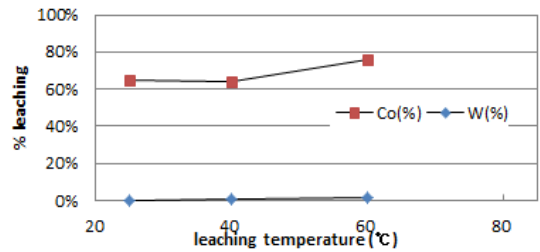


Fig. 6. Leaching percentage(%) of low Co-WC sludge on the variation of leaching temperature.

비가 증가함에 따라 약 63%에서 몰비 8.0에서 약 71%의 Co 침출율을 나타냈고, W의 침출은 고함량 슬러지와 마찬가지로, Co 대비 W의 침출량은 약 1% 정도로 매우 낮게 나타났으며, 황산과의 몰비의 영향도 거의 없었다.

저함량 WC 슬러지에 대해서, Co와 W의 황산침출 공정의 침출온도 영향을 실험하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 슬러지와 침출용액 황산과의 고액비(pulp density) 1:20이고, 온도는 20-60°C, Co와 황산의 몰비는 1:1, 침출시간은 3 h 조건하에서 실험하였다. 저함량 WC 슬러지내 Co 함량이 작기 때문에 공정 경제성을 고려하여 높은 고온은 의미가 없다고 판단하여 최대 온도조건을 60°C로 한정하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 Co 침출량은 침출온도가 증가함에 따라 약 63%에서 60°C에서 가장 높은 침출율 76.2%를 나타내었다. W의 침출량은 Co와 비교하여 약 5% 미만으로 매우 적은 편이었다.

저함량 슬러지의 황산침출에 대하여 침출시간을 3-7 hr으로 변화시키면서 Co과 W 침출 실험을 진행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 실험조건은 슬러지와 침출용액 황산과의 고액비(pulp density) 1:20, Co와 황산의 몰비는 1:1, 침출온도는 25°C 조건으로 수행하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 침출시간이 3시간에서 5시간, 7시간

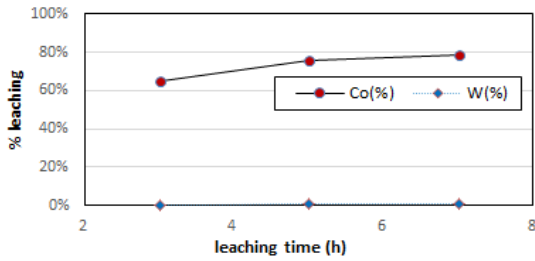


Fig. 7. Leaching percentage(%) of low Co-WC sludge on the variation of leaching duration.

으로 증가함에 따라 Co 침출량은 약 65%에서 서서히 증가하여 침출시간 7시간에서 Co 침출량은 78.9%로 가장 높게 나타났다. 이에 비해 W의 침출량은 침출시간이 증가해도 침출율은 약 5%미만으로 영향이 없음을 알 수 있었다.

### 3.4. 배소 WC 슬러지의 황산 침출

WC 슬러지로부터 유효금속을 최대한 회수하기 위한 전처리 조작으로서, 배소(roasting)를 하였다. 배소공정을 통해 결합 물질의 용해, 팽윤(swelling)과 냉각을 통한 다공성화시킴으로써<sup>9,14)</sup> Co가 침출이 용이할 수 있도록 적용하였다. 고함량 WC슬러지를 공기중에서 800°C, 1 hr 배소한 시료를 본 실험을 통해 얻은 고함량 WC 슬러지의 최적 침출조건을 적용하여 Co를 침출시켰다. 본 실험에서 고함량 WC 슬러지로부터 Co 침출의 최적 조건은, 슬러지와 침출액과의 고액비(pulp density)는 1:20였고, Co와 황산의 몰비는 5.8(상온) 조건이었으며, 침출온도는 80°C, 침출시간은 7시간이었다. 저함량 배소슬러지(LWCR)도 슬러지와 침출액과의 고액비(pulp density)는 1:20였고, Co 당량대비 황산의 몰비는 2.0, 침출시간은 7시간, 침출온도를 25, 40, 60°C로 변화시키며 저품위 배소슬러지(HWCR)의 Co, W 침출율을 조사하였고 Figs. 8과 9에 나타내었다.

Figs. 8과 9에서 보는 바와 같이 고함량과 저함량 슬러지에서 코발트와 텅스텐의 침출율이 모두 저조한 침출율을 나타내었으며, Fig. 8에서 보면 Co의 경우 60°C까지는 2~6%의 침출율이었고 80°C에서 최대값인 26.8%을 나타내었다. Fig. 9에서 보면 배소된 고함량 WC슬러지와 마찬가지로 배소된 저함량 WC슬러지(LWCR)도 Co, W 모두 저조한 침출율을 나타내었으며, 이는 WC슬러지를 단

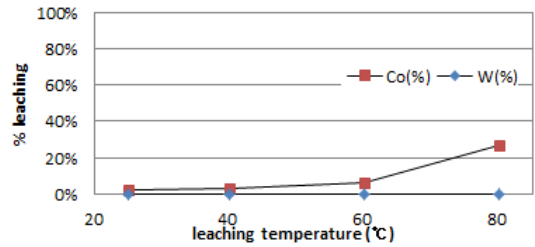


Fig. 8. Leaching rate of high WC sludge(HWCR) after roasting pretreatment with leaching temperature variation.

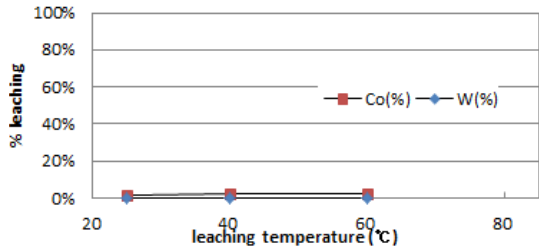


Fig. 9. Leaching percentage(%) of low WC sludge(LWCR) after roasting pretreatment with leaching temperature variation.

순 공기중에서 배소 전처리로써 유효금속의 회수에는 다소 악영향을 미치는 것으로 보인다. 즉, 배소 전처리를 통해 더 높은 Co 침출을 기대하기는 어렵고, 오히려 침출 저하가 우려되었다. 이는 기존의 연구에서 나타난 바와 같이 텅스텐을 탄산나트륨 배소공정하면 수처리 및 산 침출을 용이하게 된다고 보고<sup>2,10,14)</sup>하고 있으나, 본 실험에서는 탄산나트륨을 사용하지 않고 공기중에서 산화 배소하면 슬러지의 용해, 팽윤(swelling)과 냉각을 통한 다공성화가 침출에 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상되었으나, 막상 본 실험결과를 보면 산화 배소는 오히려 침출을 저해하는 것으로 나타났다. 이에 관련해서는 WC 슬러지 재활용 시, 배소 조건에 대한 추후 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

초경 합금은 금속 탄화물(WC, TiC, TaC)과 결합 금속(Co, Ni, Fe)으로 이루어진 합금으로 금속 가공공정에 필수적으로 사용되는 전략 소재 금속 가공공정에서 중요한 소재로 국내의 원료 수급, 공급망 안정 및 첨단 산업화를 위하여 재활용이 중요하다. 그러므로 본 연구에서는 국

내에서 발생하는 주로 발생하는 2 종류의 WC-Co계 초경합금 슬러지와 배소한 각각의 시료를 황산 침출법을 이용하여 코발트 및 텅스텐을 침출하는 실험을 수행하였다. 초경 슬러지에 함유된 절삭유 제거에는 n-Hexane이 우수하지만, 보다 저가인 Acetone의 세척효과도 98%로 우수하였다. 고탍량 WC 슬러지로부터 Co 침출의 최적 조건은, 슬러지와 침출액과의 고액비(pulp density)는 1:20 였고, Co와 황산의 몰비는 5.8, 침출온도는 80°C, 침출시간은 7시간으로 침출율은 약 72.6%로 나타내었고, 1단 침출 후, 잔사로부터 2단 침출을 적용한다면 최대 83%의 Co가 회수될 수 있다. 저합량 WC 슬러지로부터 Co 침출량은 약 65%에서 서서히 증가하여 침출시간 7시간에서 Co 침출량은 78.9%이었다. 그러나 텅스텐의 침출율은 5% 이하이었다. 본 실험결과를 이용하면 황산 침출 공정으로 초경합금 슬러지로부터 침출공정에서 코발트를 텅스텐으로부터 단순 분리 회수할 수 있을 것으로 사료된다.

## 감사의 글

이 논문은 산업자원통상부 / 한국에너지기술평가원(순환자원 이용 희소금속 회수 공동 활용기술개발사업)의 지원으로 수행되었습니다(과제명: 저품위 공정 폐액으로부터 희소금속 회수 공동 핵심(농축, 분리회수) 공정 플랫폼 구축 및 소재화 기술 개발, 과제번호: 20217510100020).

## References

1. Yih, S.W.H., Wang, C.T., 1979 : Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties, and Applications, pp. 385-387, 1st Edition, Plenum Press, New York.
2. Hyeong Hun Ahn and Man Seung Lee, 2018 : Hydro-metallurgical Processes for the Recovery of Tungsten from Ores and Secondary Resources, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 27(6), pp.3-10.
3. Digital Times, Developments of Tech. for Cemented carbide Pieces, [https://www.dt.co.kr/contents.html?article\\_no=2011102802011657731005](https://www.dt.co.kr/contents.html?article_no=2011102802011657731005), August 16, 2023.
4. Hanjung Kwon and Jung-Min Shin, 2022 : Preparation and Characterization of Tungsten Carbide Using Products of Hard Metal Sludge Recycling Process, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 31(4), pp.19-25.
5. Jaeryeong Lee, Suyun Kim and Byoungjin Kim, 2017 : A New Recycling Process for Tungsten Carbide Soft Scrap That Employs a Mechanochemical Reaction with Sodium Hydroxide, Metals, 230(7), pp.2-9.
6. Kyung-Sik Kim, In-Ho Kim, Chan-Gi Lee, et al., 2020 : A Basic Study on the Recycling of Wasted Cemented Carbide by the Zn Bath Process(I), J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 29(6), pp.35-40.
7. Barnard, P.G., 1971 : US Patent 3,595,484.
8. Avery, 1995 : US Patent, 2,704,240.
9. Joost, R., Pirsó, J., Viljus, M., 2008 : Recycling of hardmetal scrap to W, Co powder byoxidation reduction process, Conference Industrial Eng., pp.24-56, 6th International DAAAM Baltic, 13-15 May, Tallinn, Printed in Estonia.
10. P. K. Katiyara, N. S. Randhawab, J. Hait, et al., 2014 : An overview on different processes for recovery of valuable metals from tungsten carbide scrap, ICNFM-2014, CSIR-NML, Jamshedpur, Nagpur, pp.19-25.
11. Paul, R.L., Te Riele, W.A.M., Nicol, M.J., 1985 : A novel process for the recycling tungsten carbide scraps, Inter. J. Miner. Proc., 332(15), pp.41-56.
12. KOSHA Guide, 2012 : Working safely with metalworking fluids, M-21-2012, KOHSA, pp.1-15.
13. Jikwang Chae, Suhwan Yoo, Jungmin Oh, et al., 2021 : Ultrasonic Immersion-steam Cleaning and High Temperature Drying Process for Removing Cutting Oil on Titanium Turning Scraps, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 30(1), pp.60-65.
14. Hwang Ha, 2017 : A Study on the Leaching of Tungsten and Cobalt Components from Waste Cemented Carbide Sludge, Master Thesis, Department of Energy & Resource Engineering Graduate School Chonnam National University, 2017, Gwangju, pp.65-67.

## 안 종 관

- 고려대학교 화학금속 박사
- 현재 중원대학교 소방안전학과 교수
- 당 학회지 제27권 4호 참조

## 이 진 영

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제22권 1호 참조