



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

(45) 공고일자 2013년03월06일  
 (11) 등록번호 10-1239861  
 (24) 등록일자 2013년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C22B 7/00** (2006.01) **C22B 34/36** (2006.01)  
**C22B 23/00** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0117087  
 (22) 출원일자 2010년11월23일  
 심사청구일자 2010년11월23일  
 (65) 공개번호 10-2012-0055372  
 (43) 공개일자 2012년05월31일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP10183265 A  
 JP01179728 A  
 JP2010202892 A

(73) 특허권자  
**한국지질자원연구원**  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
**이재천**  
 대전광역시 유성구 배울2로 114, 대덕테크노밸리 11단지 1102동 403호 (용산동)  
**김지혜**  
 충청북도 청원군 문의면 미천5구 228-33번지  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**박상선, 박봉서, 김인기, 이영수**

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 오준철

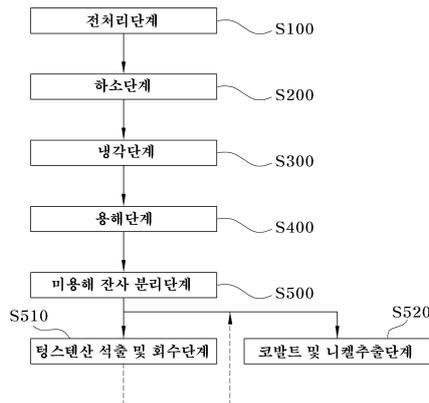
(54) 발명의 명칭 **초경합금 스크랩으로부터 텅스텐 및 코발트 회수방법**

**(57) 요약**

본 발명은 절삭공구의 제조공정에서 발생하는 초경합금 가공 슬러지 및 사용 후 버려지는 초경합금 스크랩으로부터 텅스텐과 코발트를 회수하는 방법에 관한 것으로, 먼저 초경합금 스크랩을 하소시켜 산화시킨 다음 가성소다(NaOH) 용액에 의해 텅스텐을 선택적으로 용해시켜 텅스텐산(WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)으로 변환시켜 회수한 다음, 코발트는 가성소다 용해공정의 잔사 및 가성소다 용해액의 침전물로부터 회수하는 것을 그 특징으로 한다.

이에 의해 본 발명은 초경합금 스크랩으로부터 고순도의 텅스텐과 코발트를 고수율로 회수할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**김병수**

전라북도 군산시 상신3길 19-6 (나운동)

**김수경**

대전광역시 서구 가장로 106, 209동 808호 (가장동, 삼성래미안아파트)

**조순형**

경기도 남양주시 도농로 34, 402동 183호 (도농동, 부영그린타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2008-037

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지및자원순환기술개발보급사업

연구과제명 폐전자기로부터 유기용제를 이용한 금속성분의 단체분리 및 회수기술 개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2008.12.01 ~ 2011.11.30

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

초경합금 스크랩으로부터 텅스텐과 코발트를 회수하는 방법에 있어서,

초경합금 슬러지를 하소하여 산화물로 전환시키는 하소단계(S200)와;

상기 하소단계(S200)에서 산화된 초경합금 스크랩 산화물을 용해 반응조에서 가성소다(NaOH) 용액으로 용해시키는 용해단계(S400)와;

상기 용해단계(S400)를 거친 용해 반응조의 내용물을 여과하여 용액 및 용해되지 않고 잔사로 남아 있는 미용해 잔사로 분리하는 미용해 잔사 분리단계(S500)와;

상기 분리된 용액에 산을 가하여 상기 용액의 pH를 12 이하로 조절함으로써 상기 용액에 텅스텐과 함께 일부 용해되어 존재하는 코발트를 수산화물 상태로 침전시켜 회수하는 단계와;

상기 코발트가 수산화물 상태로 회수된 후 남은 용액에 산을 가하여 텅스텐산을 석출시킨 다음 여과장치로 여과하여 회수하는 텅스텐산 석출 및 회수단계(S510) 및;

상기 미용해 잔사 분리단계(S500)에서 용해 반응조로부터 여과 분리된 미용해 잔사를 침출 반응조에 투입한 후 산으로 코발트를 추출한 다음, 침출 반응조에 다시 알칼리 용액을 투입하여 코발트를 수산화물 상태로 침전시켜 회수하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 초경합금 스크랩으로부터의 텅스텐 및 코발트 회수방법.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 용해단계(S400)에서 사용되는 가성소다(NaOH) 용액은 농도가 0.5~8몰(M)이고, 용해 반응은 25~120℃의 온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 초경합금 스크랩으로부터의 텅스텐 및 코발트 회수방법.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 텅스텐산 석출 및 회수단계(S510)에서의 텅스텐산( $WO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$ )의 석출은 상기 미용해 잔사가 제거되고 남은 용해 반응조 내의 가성소다 용해액에 진한 염산(HCl) 또는 질산( $HNO_3$ )을 가한 상태에서 25~100℃를 유지하면서 5~60분 동안 교반함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 초경합금 스크랩으로부터의 텅스텐 및 코발트 회수방법.

### 청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 텅스텐산 석출 및 회수단계(S510)에 의해 석출된 텅스텐산을 여과장치로 여과하여 회수할 때 산성용액으로 텅스텐산을 세척한 다음 다시 증류수로 세척하는 과정을 더 거치는 것을 특징으로 하는 초경합금 스크랩으로부터의 텅스텐 및 코발트 회수방법.

### 청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하소단계(S200) 이전에는 초경합금 스크랩을 적절한 크기로 절단 또는 분쇄시키는 전처리단계(S100)가 더

부가되는 것을 특징으로 하는 초경합금 스크랩으로부터의 텅스텐 및 코발트 회수방법.

**청구항 6**

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하소단계(S200)와 상기 용해단계(S400) 사이에는 하소된 초경합금 스크랩 산화물을 공기 중에서 상온으로 냉각시키는 냉각단계(S300)가 더 부가되는 것을 특징으로 하는 초경합금 스크랩으로부터의 텅스텐 및 코발트 회수방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 초경합금 스크랩에 포함되어 있는 코발트(Co)와 텅스텐(W)의 회수방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 초경합금 절삭공구 등의 제조공정에서 생성되는 가공 슬러지 및 사용 후 폐기되는 초경합금 스크랩으로부터 텅스텐과 코발트를 회수하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 텅스텐카바이드-코발트(WC-Co)를 주성분으로 하는 초경합금은 용점과 경도가 높은 탄화텅스텐(WC)을 코발트(Co)에 의해 결합시킨 복합재료로서 고경도와 고강도를 함께 구비하기 때문에 각종 절삭공구, 내마모성과 내식성을 필요로 하는 기계류의 소재, 금형, 석유채굴과 암석분쇄용 공구에 주로 사용되고 있으며, 최근에는 반도체 분야의 금형, 기판 가공용 마이크로 초정밀 기기, LCD 절단기 등 첨단산업분야에도 사용되고 있다.

[0003] WC-Co계 초경합금 소재를 이용하는 공구의 제조공정은 일반적으로 탄화텅스텐/코발트/첨가물의 혼합 및 분쇄 공정-건조 및 조립화 공정-성형 공정-소결 공정-후처리 공정 등으로 이루어져 있으며, 소결공정에서 소결된 초경공구는 최종제품으로 출하되기 전에 기계가공을 포함한 후처리 공정을 거치게 되는데, 이때 초경합금 슬러지들이 대량으로 발생하게 된다. 뿐만 아니라 산업의 발전에 따라 각종 절삭공구, 기계류의 소재, 금형, 석유채굴과 암석분쇄용 공구 등의 사용이 점점 증대되고 있으며, 이에 따라 사용된 후 수명이 다하여 폐기되는 초경합금 스크랩의 양도 점점 증가되고 있다.

[0004] 초경합금 가공 슬러지와 스크랩(이하 가공 슬러지와 사용 후 폐기되는 초경합금 스크랩을 “초경합금 스크랩”이라 통칭한다.)에는 텅스텐, 코발트, 니켈(Ni) 등과 같은 부가가치가 높은 희유금속들이 함유되어 있기 때문에 이들 초경합금 스크랩으로부터 희유금속을 회수하여 재활용하는 것은 자원 확보 및 환경보전의 관점에서 매우 중요하다.

[0005] 초경합금 스크랩으로부터 희유금속을 회수하는 방법에는 아연(Zn)법, Coldstream법, 습식제련법, 용융제련법 등이 있으며, 최근 고순도 원료금속에 대한 요구가 증가함에 따라 상대적으로 고순도로 회수할 수 있는 습식제련법에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0006] 초경합금 스크랩의 습식제련법은 산 처리법과 알칼리 처리법으로 대별된다. 산 처리법은 텅스텐 초경합금 스크랩에 산을 가하여 코발트, 니켈 및 금속 불순물들을 추출하고 산에 불용성인 탄화텅스텐(WC)은 잔사로 회수하는 방법으로서 회수되는 탄화텅스텐의 순도가 낮기 때문에 초경합금 소재의 원료로 재사용하기가 곤란하며, 이에 따라 재사용하기 위해 탄화텅스텐 잔사를 별도로 처리하여야 하는 단점이 있다.

[0007] 알칼리 처리법은 초경합금 스크랩을 산화제인 질산나트륨( $\text{NaNO}_3$ )/아질산나트륨( $\text{NaNO}_2$ )과 함께 탄산소다( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )와 혼합한 뒤 고온에서 용융시켜 탄화텅스텐을 텅스텐소다( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )로 변환시킨 다음, 물에 용해하여 회수하는 방법으로서, 일반적으로 탄산소다를 사용하는 알칼리 용융처리법은 고온에서 용융 시 탄산소다가 용융되어 유동성이 현저히 저하될 뿐만 아니라 용융물이 노벽에 응착되어 연속조업이 곤란하며 또한 내화물의 손상을 일으키는

단점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 상기와 같은 종래기술이 가지는 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로, 본 발명은 초경합금 스크랩으로부터 고순도의 텅스텐과 코발트를 고수율로 회수하는 방법을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기와 같은 본 발명의 목적은 초경합금 스크랩으로부터 텅스텐과 코발트를 회수하는 방법을, 초경합금 스크랩을 하소하여 산화물로 전환시키는 하소단계와; 상기 하소단계에서 산화된 초경합금 스크랩 산화물을 용해 반응조에서 가성소다(NaOH) 용액으로 용해시키는 용해단계와; 상기 용해단계에서 용해되지 않고 잔사로 남아 있는 미용해 잔사를 상기 용해 반응조로부터 여과하여 분리하는 미용해 잔사 분리단계와; 미용해 잔사가 제거된 용해 반응조에 산을 가하여 텅스텐산을 석출시킨 다음 여과장치로 여과하여 회수하는 텅스텐산 석출 및 회수단계 및; 상기 미용해 잔사 분리단계에서 용해 반응조로부터 여과 분리된 미용해 잔사는 침출 반응조에 투입하여 농도가 조절된 산으로 코발트를 추출한 다음, 침출 반응조에 다시 알칼리 용액을 투입하여 코발트를 수산화물 상태로 침전시켜 회수하고, 상기 용해단계에서 텅스텐과 함께 일부 용해되어 용해 반응조의 용액에 존재하는 코발트는 pH의 조절에 의한 수산화물 상태로 침전시켜 회수하도록 구성하는 것에 의해 달성된다.

**발명의 효과**

[0010] 본 발명은 먼저 초경합금 스크랩을 하소시켜 산화시킨 다음 가성소다(NaOH) 용액에 의해 텅스텐은 선택적으로 용해시키고 나머지 초경합금에 첨가된 금속원소들은 용해되지 않도록 함으로써 이들 금속원소들과 텅스텐 성분의 분리가 용이하여 순도가 높은 텅스텐을 효과적으로 회수할 수 있다.

[0011] 또한 본 발명은 용해액으로부터 분리 수거된 금속원소들에 대해 황산, 염산 또는 질산을 침출 반응조에 주입하여 산으로 코발트를 추출한 다음, 알칼리 용액을 투입하여 코발트를 수산화물(Co(OH)<sub>2</sub>) 상태로 침전시킨 후 분리 회수하므로 회수율이 높으며 또한 분리 작업이 수월하다.

**도면의 간단한 설명**

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 초경합금 스크랩으로부터 텅스텐과 코발트를 선택적으로 회수하는 방법을 도시한 순서도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 이하에서는 본 발명의 구성과 바람직한 실시 예를 첨부된 도면을 참조하여 더욱 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명은 초경합금 스크랩으로부터 고순도의 텅스텐과 코발트를 효과적으로 회수하는 방법에 관한 것으로, 이를 위해 본 발명은 하소단계, 냉각단계, 용해단계, 미용해 잔사 분리단계, 텅스텐산 석출 및 회수단계, 코발트 및 니켈 추출단계를 포함하며, 이하에서는 이들 각각의 단계에 대해 설명한다.

[0015] (1) 전처리단계(S100)

[0016] 이 단계는 초경합금 슬러지 또는 초경합금 스크랩을 이후 연속되는 과정에 적합하도록 전처리하는 단계로서 초경합금 슬러지와 같은 경우 슬러지를 그대로 사용할 수 있으나, 초경합금 스크랩의 경우 스크랩의 크기가 너무

크게 되면 처리의 효율성과 취급이 불편하기 때문에 적절한 크기로 절단 또는 분쇄하여 사용한다.

[0017] (2) 하소단계(S200)

[0018] 이 단계는 상기 전처리단계(S100)에 의해 준비된 초경합금 스크랩 또는 원래 크기의 초경합금 스크랩을 하소로 투입하여 일정시간 동안 하소(calcination, 어떤 물질을 고온으로 가열하여 그 휘발성분의 일부 또는 전부를 제거하는 조작)시키는 단계로서, 이에 의해 초경합금 스크랩에 포함된 수분과 유기물 등이 제거되며 이와 동시에 초경합금 스크랩은 산화된다.

[0019] 이때 하소에 사용되는 하소로는 400~800℃의 온도범위로 유지되고 하소시간은 5~60분 정도가 바람직한데, 하소 효율을 더욱 높일 수 있도록 교반하면서 하소시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0020] (3) 냉각단계(S300)

[0021] 상기 하소단계(S200)에서 일정시간(하소시간)이 경과되면 초경합금 스크랩 산화물을 하소로에서 인출하여 공기 중에서 상온으로 냉각시킨다.

[0022] (4) 용해단계(S400)

[0023] 이 단계는 상기 냉각단계(S300)에서 냉각된 초경합금 스크랩 산화물을 용해 반응조에서 가성소다(NaOH) 용액으로 용해시키는 단계로서, 이를 위해 초경합금 스크랩 산화물을 농도가 0.5~8몰(M)인 가성소다 용액이 담긴 용해 반응조에 투입한 후 25~120℃의 온도범위에서 교반시켜 효과적인 용해가 이루어지도록 한다. 이때 교반속도 200rpm 이상에서 5~60분 동안 교반이 이루어지도록 하는 것이 바람직하다.

[0024] 상기한 바와 같이 본 발명에서 산화물을 용해시키는데 가성소다(NaOH)를 사용하는 것은 텅스텐 산화물은 가성소다에 의해 용해되는 반면, 텅스텐 초경합금의 주요성분인 코발트를 비롯한 기타 첨가 금속원소들은 대부분 용해되지 않는다는 점을 이용한데 따른 것으로, 이에 의해 텅스텐산이 단순 여과에 의해 코발트, 니켈, 철 등의 다른 금속원소들로부터 쉽게 분리 회수될 수 있다.

[0025] (5) 미용해 잔사 분리단계(S500)

[0026] 상기 용해단계(S400)에 의해 용해 반응조에서의 용해반응이 완료되면 용해 반응조를 실온으로 냉각시킨 다음 용해 반응조의 내용물을 여과하여 용액 및 용해되지 않고 잔사로 남아 있는 미용해 잔사로 분리해내며, 이에 의해 용해 반응조에는 초경합금 스크랩 산화물의 가성소다 용해액인 텅스텐소다 용액이 남게 된다.

[0027] (6) 텅스텐산 석출 및 회수단계(S510)

[0028] 상기 미용해 잔사 분리단계(S500)에 의해 미용해 잔사가 제거되고 남은 용해 반응조 내의 텅스텐소다 용액에 다시 진한 염산(HCl) 또는 질산(HNO<sub>3</sub>)을 가하여 25~100℃를 유지하면서 5~60분 동안 교반을 행하게 되면 텅스텐산(WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)이 석출되게 되며, 이 석출된 텅스텐산을 여과장치로 여과하여 회수한다. 이때 여과 시에 텅스텐산에 흡착되어 있는 금속불순물을 제거하기 위하여 묽은 산성용액으로 텅스텐산을 여러 차례 세척한 다음 다시 증류수로 여러 차례 세척하는 과정을 거치게 되면 이에 의해 고순도의 텅스텐산을 회수할 수 있다.

[0029] (7) 코발트 및 니켈 추출단계(S520)

[0030] 상기 미용해 잔사 분리단계(S500)에서 여과 분리된 미용해 잔사에는 원래의 초경합금 스크랩에 존재하던 대부분의 코발트가 존재하고, 잔사가 제거되고 남은 텅스텐소다 용액에도 일부의 코발트가 용해되어 존재한다. 이하에서는 이들 각각의 경우에 있어서 코발트를 회수하는 방법에 대해 기술한다.

- [0031] ① 미용해 잔사에 존재하는 코발트 회수방법
- [0032] 미용해 잔사에는 상당한 양의 코발트가 포함되어 있으며, 이를 추출하기 위해 황산, 염산 또는 질산을 침출 반응조에 주입한 다음, 미용해 잔사를 이 침출 반응조에 투입한 상태에서 25~100℃를 유지하면서 5~120분 동안 교반을 행하게 되면 코발트가 추출된다.
- [0033] 상기 과정에 의해 코발트가 완전히 추출되고 나면 침출 반응조에 알칼리 용액을 투입하여 코발트를 수산화물 (Co(OH)<sub>2</sub>) 상태로 침전시킨 다음 고액분리하여 회수한다.
- [0034] ② 가성소다 용해액에 존재하는 코발트 회수방법
- [0035] 가성소다 용해액에 존재하는 코발트는 pH를 적절히 조절하여 수산화물 상태로 침전시켜 회수한다.
- [0036] 상기와 같은 단계들로 이루어진 본 발명의 텅스텐 및 코발트 회수방법의 유효성을 확인하기 위해 본 발명자들은 실험을 통해 초경합금 슬러지 또는 스크랩으로부터 텅스텐과 코발트를 실제로 회수하여 보았으며 이하에서는 이들 각각의 실험을 하나의 실시예로 하여 설명한다.
- [0037] <실시예 1>
- [0038] 초경합금 가공 슬러지를 전기로(하소로)에 투입하여 500℃에서 약 60분간 하소시킨 다음, 이 하소공정에서 생성된 슬러지 산화물과 4몰의 가성소다(NaOH) 용액을 광액농도 100g/L로 하여 1L 용량의 테프론 반응조에 투입한 후, 100℃로 가열하면서 60분간 300rpm 이상으로 교반하면서 용해시켰다.
- [0039] 슬러지 산화물의 용해반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각시킨 다음, 고액(固液)분리를 행하여 텅스텐소다 용액과 미용해 잔사를 분리하였다.
- [0040] 슬러지의 하소-가성소다 용해-여과 공정을 통하여 얻어진 텅스텐소다 용액에 6몰 염산용액을 1:1의 부피비로 가하고 100℃로 가열하면서 60분간 교반하여 텅스텐산의 침전을 생성시켰다.
- [0041] 침전생성반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각시킨 다음, 생성된 텅스텐산을 용액으로부터 여과하여 분리하였으며 이때 묽은 염산용액과 증류수로 각 3차례 세척하여 텅스텐산에 묻어있는 금속이온 불순물들을 제거하고 건조하였다.
- [0042] 슬러지 산화물의 가성소다 용해 후 여과하여 분리된 미용해 잔사로부터 코발트와 니켈을 회수하기 위하여 100g의 잔사에 3몰 질산용액 1L를 가한 후 90℃에서 60분간 교반하면서 가열하여 코발트와 니켈을 추출하였다.
- [0043] 추출반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각시킨 다음 추출액과 잔사를 여과하여 분리하였으며 추출액의 pH를 6으로 조절하여 코발트와 니켈을 수산화물로 회수하였고, 그 결과 텅스텐과 코발트의 회수율은 각각 98% 이상이었다.
- [0044] <실시예 2>
- [0045] 분쇄된 텅스텐 초경합금 스크랩 조각을 전기로(하소로)에 투입하여 700℃에서 90분간 하소시킨 다음, 하소공정에서 생성된 스크랩 산화물과 5몰의 가성소다 용액을 광액농도 100g/L로 하여 1L 테프론 반응조에 투입한 후 110℃로 가열하면서 60분간 300rpm 이상으로 교반하였다.
- [0046] 스크랩 산화물의 용해반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각한 다음 고액 분리를 행하여 텅스텐소다 용액과 미용해 잔사를 분리하였다.
- [0047] 스크랩의 하소-가성소다 용해-여과 공정을 통하여 얻어진 텅스텐소다 용액에 진한염산을 가하여 용액의 pH를 12 이하로 조절하여 텅스텐소다 용액에 존재하는 코발트 이온과 니켈 이온을 수산화물로 침전시키고 여과하여 분리하였다.
- [0048] 코발트와 니켈이 분리되어 정제된 텅스텐소다 용액에 6몰 염산용액을 1:1의 부피비로 가하고 90℃로 가열하면서

60분간 교반하여 텅스텐산의 침전을 생성시켰다.

- [0049] 침전생성반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각한 다음 생성된 텅스텐산을 용액으로부터 여과하여 분리하였으며 이때 묽은 염산용액과 증류수로 각 3차례 세척하여 텅스텐산에 묻어있는 금속이온 불순물들을 제거하고 건조하였다.
- [0050] 스크랩 산화물의 가성소다 용해 후 여과하여 분리된 미용해 잔사와 텅스텐소다 용액으로부터 여과, 분리한 수산화물 침전으로부터 코발트와 니켈을 회수하기 위하여 100g의 미용해 잔사와 수산화물 침전의 혼합물에 2vol.%의 과산화수소수가 존재하는 3몰 황산용액 1L를 가한 후 90℃에서 60분간 교반하면서 가열하여 코발트와 니켈을 추출하였다.
- [0051] 추출반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각시킨 다음 추출액과 잔사를 여과하여 분리하였으며 추출액의 pH를 6으로 조절하여 코발트와 니켈을 수산화물로 회수하였고, 그 결과 텅스텐 및 코발트의 회수율이 각각 95% 이상이었다.
- [0052] <실시예 3>
- [0053] 초경합금 가공 슬러지와 분쇄된 텅스텐 초경합금 스크랩 조각을 혼합한 뒤 전기로(하소로)에 투입하여 600℃에서 60분간 하소하였다. 하소공정에서 생성된 슬러지/스크랩 혼합물의 산화물과 5몰 가성소다 용액을 광액농도 100g/L로 하여 1L 테프론 반응조에 투입한 후 100℃로 가열하면서 60분간 300 rpm 이상의 속도로 교반하였다.
- [0054] 스크랩 산화물의 용해반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각시킨 다음 고액 분리를 행하여 텅스텐소다 용액과 미용해 잔사를 분리하였다.
- [0055] 가공 슬러지와 분쇄된 스크랩 혼합물의 하소-가성소다 용해-여과 공정을 통하여 얻어진 텅스텐소다 용액에 진한 염산을 가하여 용액의 pH를 10 이하로 조절하여 텅스텐소다 용액에 존재하는 코발트 이온, 니켈 이온, 철 이온들을 수산화물로 침전시키고 여과하여 분리하였다.
- [0056] 코발트, 니켈, 철 등과 같은 금속들이 분리되어 정제된 텅스텐소다 용액에 진한 염산용액을 1:1의 부피비로 가하고 100℃로 가열하면서 60분간 교반하여 텅스텐산의 침전을 생성시켰다.
- [0057] 침전생성반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각시킨 다음 생성된 텅스텐산을 용액으로부터 여과하여 분리하였으며 이때 묽은 염산용액과 증류수로 각 3차례 세척하여 텅스텐산에 묻어있는 금속이온 불순물들을 제거하고 건조하였다.
- [0058] 슬러지/스크랩 혼합물 산화물의 가성소다 용해 후 여과하여 분리된 미용해 잔사와, 텅스텐소다 용액으로부터 분리한 수산화물 침전으로부터 코발트와 니켈을 회수하기 위하여 100g의 미용해잔사와 수산화물 침전의 혼합물에 4 몰 염산용액 1L를 가한 후 90℃에서 90분간 교반하면서 가열하여 코발트와 니켈을 추출하였다.
- [0059] 추출반응이 종료된 후 반응조를 실온으로 냉각시킨 다음 추출액과 잔사를 여과하여 분리하였으며 추출액의 pH를 6으로 조절하여 코발트와 니켈을 수산화물로 회수하였고, 그 결과 텅스텐 및 코발트의 회수율은 각각 98% 이상이었다.
- [0060] 위에서 설명한 실시예를 정리하면 아래의 표 1과 같다.

**표 1**

구분	실험조건				실험결과
	대상물	하소	텅스텐 회수	코발트 회수	회수율(%)
실시예 1	초경합금 가공 슬러지	500℃에서 하소	· 4몰 가성소다 용액에 100℃에서 용해 · 6몰의 염산용액을 가하여 침전	3몰의 질산용액 90℃	98

실시예 2	분쇄된 초경합금 스크랩 조각	700℃에서 하소	· 5몰 가성소다 용액에 110℃에서 용해 · 염산을 가해 pH 12이하에서 침전	3몰의 황산용액 2vol.% 과산화수소수 90℃	95
실시예 3	초경합금 가공 슬러지+ 스크랩 조각	600℃에서 하소	· 5몰 가성소다 용액에 100℃에서 용해 · 염산을 가해 pH 10이하에서 침전	4몰의 염산용액 90℃	98

[0062] 이상 설명한 바와 같이 본 발명은 초경합금 스크랩을 하소단계, 냉각단계, 용해단계, 미용해 잔사 분리단계, 텅스텐산 석출 및 회수단계, 코발트 및 니켈 추출단계 등을 차례로 거쳐 처리함으로써, 특히 하소단계에 의해 초경합금 스크랩을 먼저 산화시킨 다음 가성소다를 이용하여 텅스텐을 용해시켜 분리해냄으로써 초경합금 스크랩으로부터 고순도의 텅스텐과 코발트를 효과적으로 회수할 수 있다.

도면

도면1

