

산화텨스텐(WO₃)의 환원-탄화 반응 효율 개선

서은실, 이종대, 박영효, 이태진
영남대학교 응용화학공학과

Promotion of Reaction Efficiency in Reduction-Carburization of Tungsten Oxide (WO₃)

Eun-Sil Seo, Jong-Dae Lee, Yeung-Hyo Park, Tae-Jin Lee
School of Chemical Engineering and Technology

서론

텨스텐(W)은 산업 전반에 널리 사용되고 있으며 탄화텨스텐의 경우 알려진 금속 중 다 이아몬드 다음으로 단단한 물질로서, Light bulbs, Metal cutting tools, Drill bits, Mining tools, Military ordinance, High speed tool steels, Chemicals/Catalysts, Wear resistance parts, 그리고 jet engine turbine blade에 다양하게 이용되고 있으며, 특히 램프, 전구의 필라멘트, 전극, 고온전기로의 radiation shielding, 인광성 화학물질, X-ray screens, 텔레 비전 picture tube등에 다양하게 사용되는 중요한 원료이다. 이러한 이유로 전세계적으로 텨스텐에 관한 연구가 광범위하게 이루어졌고 산화텨스텐의 환원-탄화에 관한 연구도 계속해서 진행되고 있는 실정이다.

전통적인 산화텨스텐의 환원-탄화 반응은 수소를 이용하여 두 개 이상의 장치를 이용하여 여러번의 조작을 거쳐 환원-탄화가 이루어지는 공정이었다[1]. 반면에 CO를 이용한 산화텨스텐의 환원-탄화 반응은 하나의 장치내에서 단 한번의 조작으로 산화텨스텐으로부터 직접 탄화텨스텐 획득의 가능성 때문에 "One-step process"[2]로 알려져 있고 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 이 경우 고가의 CO가스를 이용하고, 공정효율이 낮기 때문에 산업에 전반적으로 사용되지 않고 있는 것이 현실이다. 하지만 CO 가스를 이용하여 산화텨스텐을 환원-탄화할 경우 폭발성 가스인 수소의 산업현장에서의 안전문제를 해결하고, 수소를 이용한 반응보다 비교적 낮은 온도에서 반응이 이루어짐으로서 경제적 가치가 큰 초미립 탄화텨스텐을 얻을 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 CO를 이용한 산화텨스텐의 환원-탄화 반응의 가장 큰 단점인 낮은 공정 효율을 개선하기 위한 일환으로 다양한 Diluter들을 첨가하여 반응시킴으로서 효율을 향상시키는 공정을 개발하였다.

실험

본 실험에서는 고순도 CO가스(99.9%, (주)대한특수가스)를 환원-탄화반응에 이용하였으며, 시약급 산화텨스텐(Aldrich Co., Inc.)을 사용하였다. Diluter로 이용된 물질들은 Silica gel white(Duksan Pure Chemical Co., Ltd.), Alumina ball(Aldrich Chemical Co., Inc.) 그리고 Pellet형의 Zeolite NaX(1/16", Union Carbide Co.)를 사용하였다. 분말 형태의 반응물, 생성물과의 원활한 분리를 위하여 Diluter들의 입자크기는 15~25 mesh 사이의 것을 사용하였다.

산화텨스텐 환원-탄화 반응에 사용한 장치를 Figure 1에 나타내었다. 반응기에 산화 텨

스텐 25g과 Diluter를 1:1의 부피비로 넣고 반응가스인 CO (75ml/min)와 reference로 비활성가스인 He (25ml/min)을 함께 흘려주면서 실험을 수행하였다. 이때 유량은 보정된 MFC(Mass Flow Controller)로 조절하였다. 반응온도는 300°C에서 1시간동안 He 분위기 하에서 반응기와 원료내의 수분을 완전히 제거한 후, CO와 He를 함께 흘리면서 승온속도 2°C/min로 750°C까지 승온시킨 후, 6시간동안 유지하면서 반응을 수행하였다. 반응에 이용된 CO와 생성된 CO₂는 Gas Chromatograph(TCD, Shimadzu GC-14B)을 이용하여 분석하였다. 그리고 반응종결 후 SEM (Hitachi S-4100, Resolution : 1.5nm, Magnification : ×20 ~ ×300,000)으로 최종 생성물의 입자크기를 확인하였으며 XRD (Rigaku D/MAX-2500, Range : -20~145°)를 이용하여 최종 생성물의 물성 Peak를 확인하였다.

결과 및 토론

반응물에 Diluter를 같은 부피비로 첨가하면 반응기체의 흐름을 원활히 하여 반응기체 CO와 반응물인 산화텨스텐과의 접촉이 더욱 잘 일어나게 된다. 따라서 반응 활성을 높일 수가 있는데, 본 연구에서는 Silica gel white와 Alumina Ball 그리고 Zeolite NaX를 Diluter로 이용하였다. Diluter가 반응효율에 미치는 영향을 Non-Diluter 실험과 비교하여 확인하였다. Figure 2에 각각의 Diluter에 대한 반응온도에 따른 CO의 누적 소모율을 나타내었다. Silica gel white와 Alumina Ball의 경우에는 Diluter를 첨가하지 않은 것과 비슷한 반응효율을 나타내었으나 Zeolite NaX의 경우, Non-Diluter와 다른 Diluter 보다 50%이상의 반응효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히 Zeolite NaX에서 초기에 반응이 시작되는 온도가 다른 Diluter 보다 100~200°C 정도 낮은 350°C인 것을 확인할 수 있다. 이는 Zeolite NaX를 Diluter로 이용하는 산화텨스텐의 환원-탄화 반응이 기존의 Non-Diluter 산화텨스텐 환원-탄화 반응에서보다 낮은 온도에서 반응을 진행시킬 수 있는 가능성을 보여준다.

동일한 반응조건에서 Diluter를 첨가한 실험에서 생성된 탄화 텨스텐의 입자크기가 작은 것을 Figure 3의 SEM 분석결과로 확인하였다. 이 결과에서도 역시 Zeolite NaX에서 입자사이즈가 가장 작아 Zeolite NaX가 가장 우수한 Diluter임을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 산화텨스텐의 환원-탄화 반응 후 각각의 XRD 분석결과이다. WO₂와 WC 특성 Peak들이 공존하고 있어 Kellogg diagram에 Boudouard's 반응의 평형곡선을 접목시킨 Nava Alonso[3]등이 제시한 아래의 반응경로에 따라 반응이 이루어짐을 알 수 있다.



결론

산화텨스텐의 환원-탄화 반응의 효율을 향상시키기 위하여 다양한 Diluter를 첨가하여 반응 특성을 살펴보았다. Zeolite NaX를 Diluter로 첨가하면 산화텨스텐의 환원-탄화 반응의 효율이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 또한 Zeolite NaX 첨가시 비교적 낮은 온도에서 반응이 진행되고 입자크기 0.1 μm 이하의 초미립 탄화텨스텐을 얻을 수 있어 최적의 Diluter임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Yih, S.W.H. and Wang, Ch.T.: "Tungsten Sources, Metallurgy, Properties and

- Applications", Plenum Press, New York, N.Y., 500 (1979).
2. Borchers, P.: "Proceedings of the 1st International Tungsten Symposium, Stockholm", Mining Journal Books Ltd., 30~36 (1979).
 3. Nava Alonso, F.C., Zambrano Morales, M.L., Uribe Salas, A. and Bedolla Becerril, J.E.: *International Journal of Mineral Processing*, **20**, 137~151 (1987).
 4. Liao Jiqiao, Huang Baiyun: *International Journal of Refractory Metal & Hard Materials*, **19**, 89~99 (2001).

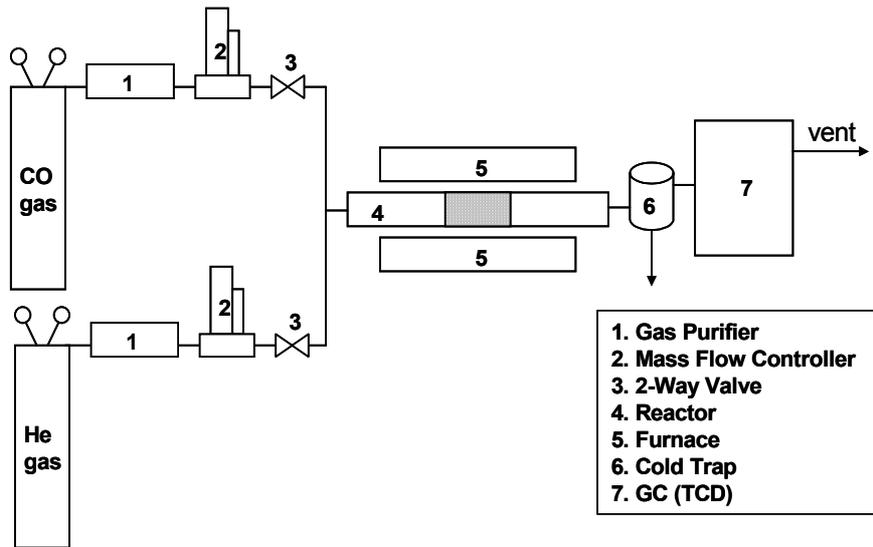


Figure 1. Scheme of Experimental Appartus.

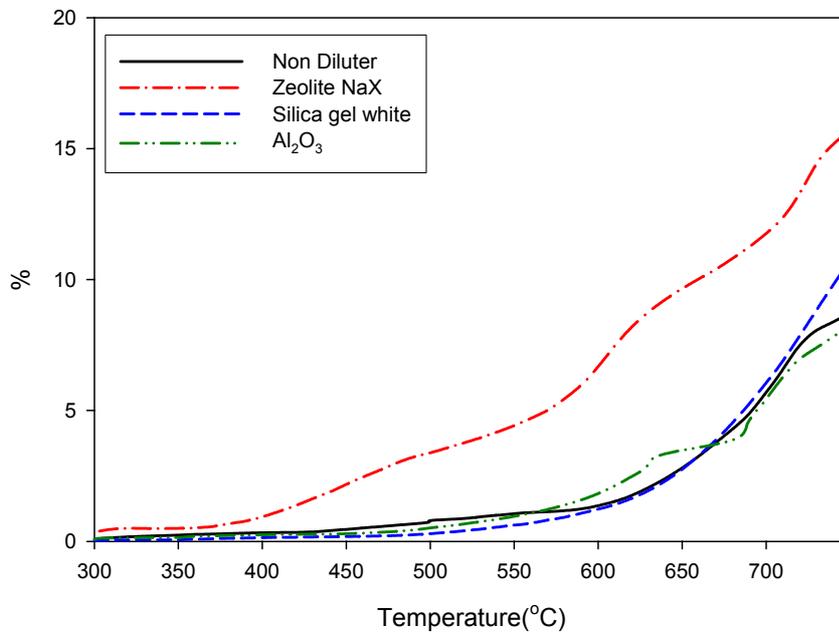


Figure 2. CO Consumption % ($\% = \frac{\text{Real Amount of CO Consumption}}{\text{Theoretical Amount of CO Consumption}} \times 100$)

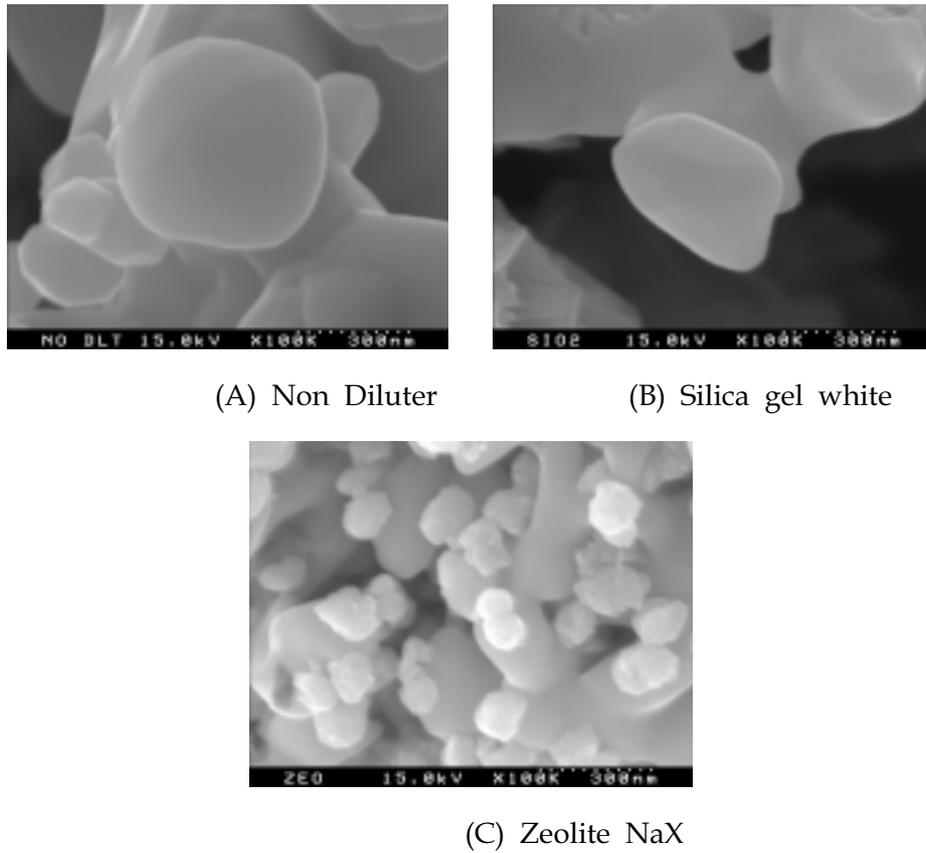


Figure 3. SEM images

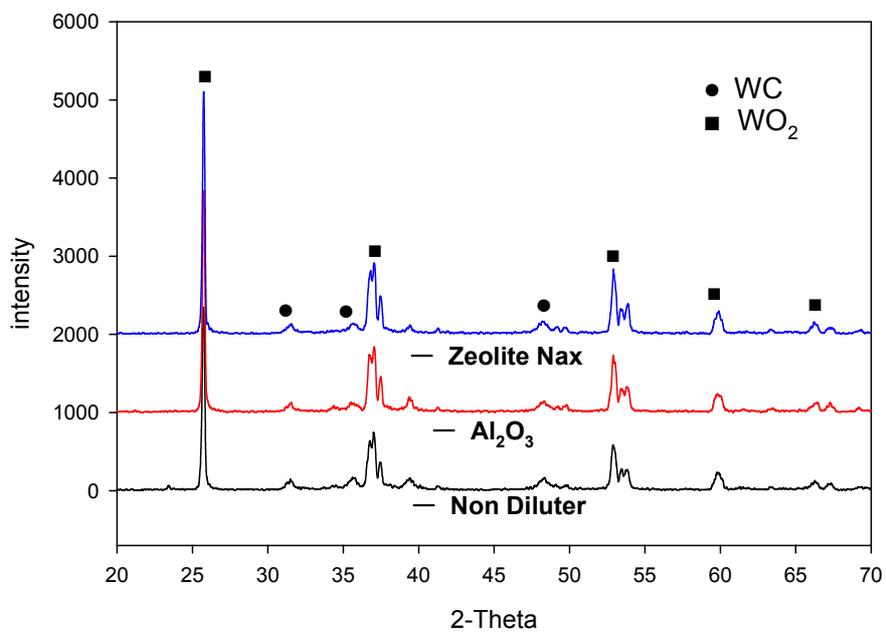


Figure 4. XRD Patterns