

Zeolite NaX 촉매를 이용한 금속 텅스텐의 CO 탄화 반응에 관한 연구

이동환, 이종대, 전진혁, 박노국, 장원철¹, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정 연구실,
 (주)풍남반도체 테크¹
 (tjlee@yu.ac.kr*)

A study of carburization of metal tungsten with CO using zeolite NaX catalyst

Dong-Hwal Lee, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun, No-Kuk Park, Won-Chul Chang¹, Tae-Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam
 University, Pungnam semiconductor tech.Ltd.¹
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

탄화텅스텐은 강도가 높고 내마성이 우수하여 초경합금의 재료로서 산업 전반에 널리 이용되고 있다. 산업에 경제적이고 안정적인 공급을 위해서 저급의 recycling 텅스텐과 WO₃로 부터 고품질의 탄화텅스텐(tungsten carbide)을 제조 할 수 있는 기술이 요구되고 있다. 널리 보급되어 있는 탄화텅스텐 제조방법은 공정 운전이 용이하다는 장점이 있으나 탄화 반응에서 인위적인 고체 carbon의 첨가와 900℃ 이상의 고온을 필요로 하는 단점이 있다. 이런 고온의 운전조건은 초미립 탄화텅스텐 입자의 제조에 어려움이 있다. 그 대안으로 탄화텅스텐을 제조하기 위해 CO를 이용하는 공정을 들 수 있으며, 이 공정은 저온에서 환원-탄화 반응공정으로부터 미립탄화텅스텐을 제조할 수 있으나 효율이 낮고 고가의 일산화탄소를 다량 소모하기 때문에 널리 이용하지 못하고 있다. 이러한 공정에서 탄화텅스텐 제조 효율을 높이기 위하여 WO₃의 환원-탄화반응에 zeolite NaX, silica gel white등을 첨가하여 반응 효율의 향상과 초미립 탄화텅스텐 제조에 관한 연구가 보고된 바 있다[1]. 이[1]등은 silica gel white가 첨가되거나 단독의 WO₃ 환원-탄화 반응을 수행하였을 때보다 동일한 조건에서 zeolite NaX를 첨가하였을 때 효율이 50%이상 향상된다고 보고하였다. 뿐만 아니라 650℃에서 50~70nm 크기의 탄화텅스텐입자를 제조할 수 있으며 725℃에서 WO₃를 환원-탄화하는 것이 초미립 탄화텅스텐 제조에 효과적이라고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 탄화텅스텐(tungsten carbide) 제조시에 zeolite NaX가 탄화 반응에 미치는 촉매의 영향과 효율향상을 실험적으로 규명하고자 하였다.

실험

텅스텐의 탄화 반응에 사용된 zeolite NaX 촉매는 텅스텐(W)과 물리적 혼합으로 사용하였으며 1:1(질량비)로 혼합하였다. zeolite NaX 촉매량에 따른 탄화반응성을 조사하기 위하여 zeolite NaX와 W의 비를 2:1로 하여 실험을 수행하였다. zeolite NaX와 텅스텐을 내경 1/2inch인 석영관에 600mg정도 충전시켰으며, 반응 가스를 CO 67 Vol%(He balance)을 60 ml/min으로 흘려 주었다. zeolite NaX와 텅스텐 혼합물의 전처리는 He를 100 ml/min 흘리면서 400℃에서 3h동안 유지시켰다. 반응온도는 650℃와 700℃에서 2h동안 실험을 수행하였다. 비교 실험을 위해서 단독의 금속 텅스텐을 동일한 조건에서 수행하였다. 한편 금속텅스텐의 탄화 반응 효율은 GC를 이용하였다. 생성물의 결정구조는 XRD에 의해 분석되었다.

결과 및 토론

CO에 의한 텅스텐의 탄화반응을 650°C에서 2h동안 수행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. zeolite NaX촉매를 혼합한 경우, 텅스텐 단독으로 탄화반응을 수행한 것보다 CO₂ 생성이 30분이상 빠름을 알 수 있었다. zeolite NaX촉매를 사용한 경우와 그렇지 않은 경우의 누적된 CO₂양을 비교해보면, zeolite NaX 촉매를 혼합한 경우 훨씬 많았다. 이것은 zeolite NaX 촉매가 텅스텐의 탄화반응을 돕는다는 것을 의미한다.

Fig. 2 는 700°C에서 2h동안 CO에 의한 탄화반응을 수행한 결과이다. 이것은 650°C에서의 반응과 마찬가지로 zeolite NaX촉매를 사용한 경우에 탄화반응이 더 빨리 시작되고, 누적된 CO₂ 생성량도 더 많은 것으로 나타났다. 온도가 높아짐으로서 zeolite NaX촉매가 있는 경우 초기 반응성이 급격하게 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다. 650°C에서 zeolite NaX 촉매량을 2배로 증가시켜 탄화반응을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. zeolite NaX 촉매의 양을 2배로 증가시킨 경우 초기 반응성이 크게 향상되었다. 이상의 결과로부터 zeolite NaX가 텅스텐의 탄화 반응에서 초기 활성화 및 텅스텐의 탄화량을 증가 시킴을 알 수 있다. Fig.4는 700°C에서 2h동안 탄화반응을 수행한 후 XRD 분석으로 텅스텐의 결정구조를 관찰한 결과이다. 단독의 텅스텐과 zeolite NaX를 사용한 경우 모두 탄화되지 않은 텅스텐과 WC 결정구조가 함께 나타내었다. zeolite NaX 촉매를 사용하지 않은 경우 탄화 반응이 느리지만 충분한 시간동안 일어났기 때문에 WC의 결정 구조를 나타낸 것으로 판단된다.

결론

WC제조를 위한 금속텅스텐으로부터 CO를 이용한 탄화반응에 zeolite NaX촉매를 물리적으로 혼합한 결과 단독의 W의 탄화반응보다 탄화반응에서 효율이 향상됨을 확인할 수 있었다. WC제조를 위한 금속 텅스텐의 CO 탄화 반응은 650°C보다 700°C로 온도가 증가할수록 반응효율은 증가되며, zeolite NaX 촉매량을 증가시킬 수록 탄화반응 효율이 향상됨을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 이종대, 초미립 WC 분말 제조를 위한 CO를 이용한 WO₃의 환원-탄화 반응에서 Zeolite NaX의 영향, *J. Korea Ind. Eng. Chem.* accepted (2003)
2. L.Gao and B.H.Kear, *Low Temperature carburization of high surface area tungsten powder*, *NanoStructure Materials*, vol. 5, No5, 555-569,(1995)

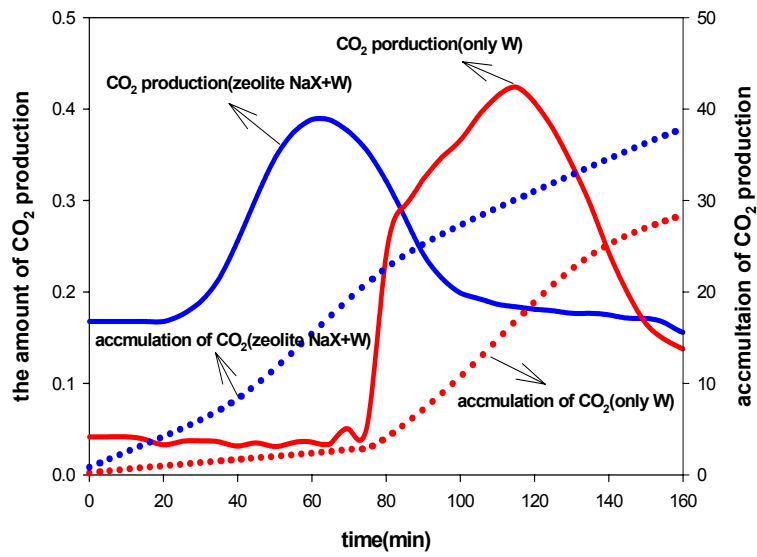


Fig. 1. carburization of only tungsten and adding zeolite NaX with CO at 650°C for 2hr

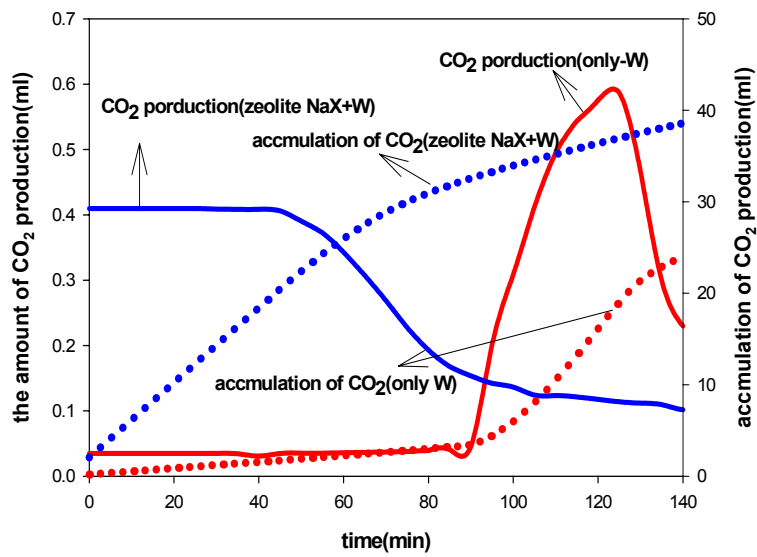


Fig. 2. carburization of only tungsten and adding zeolite NaX with CO at 700°C for 2hr

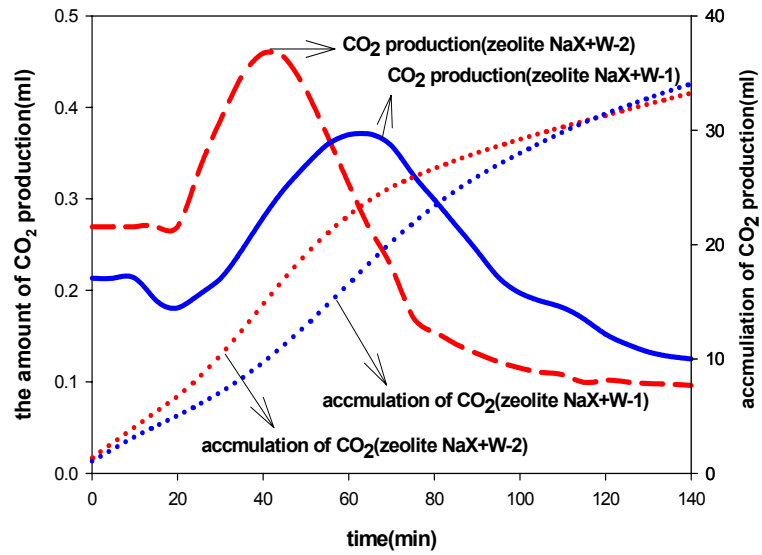


Fig. 3. the change of zeolite NaX amount at 650°C for 2hr

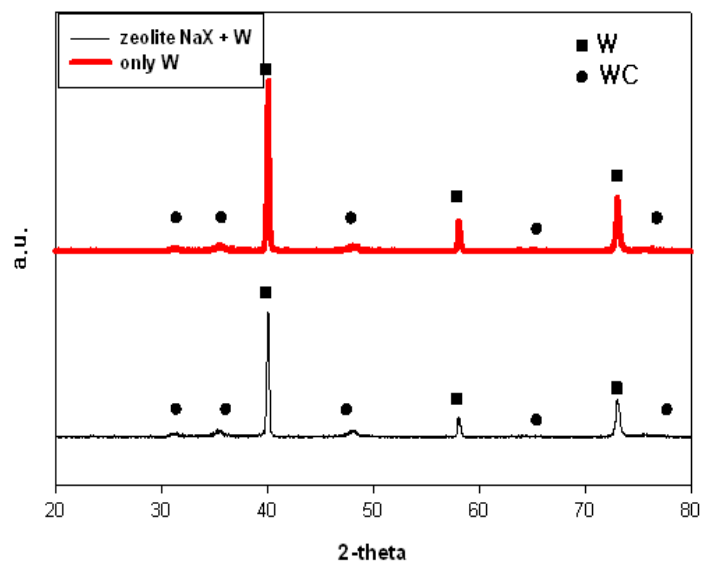


Fig. 4. XRD pattern of produced samples after carburization with CO at 700°C for 2hr