

과산화수소를 이용한 몰리브덴(Mo.) 용해반응에 따른 청정기술 개발에 관한 연구(I)

김재우 · 홍종순* · 신대윤**

경원전문대학 환경공업과 · 동남보건대학 환경위생과*
조선대학교 환경공학과**

A Clean Technic Development using the Molybdenum Dissolution Reaction with Hydrogen Peroxide(I)

Jae-Woo Kim · Jong-Soon Hong* · Dae-Yewn Shin**

Department of Environmental Engineering, Kyungwon Junior College
*Department of Sanitary Science, Dong Nam Health College**
*Department of Environmental Engineering, Chosun University***

Abstract

In the tungsten industry as light source material, tungsten filament which used as light source material could form after molybdenum wire which used as the center supporter for coil shape tungsten wire was removed.

The purpose of this study is to develop new process named "hydrogen peroxide dissolution method". This process uses hydrogen peroxide, which is harmless to human body and oxidize molybdenum wire selectively.

The results were as follows :

1. The dissolution of molybdenum wire was proportion to a solution and a contact surface of molybdenum wire.
2. The optimum H_2O_2/H_2O were 1 : 0.5 ~ 1 : 1.75.
3. The time of dissolution was 65~70 minutes, and the PCS of sample were 20,800 PCS (1,820g).
4. Total cost(H_2O_2 , catalyst) was ₩ 19,088.

Key word : Molybdenum, The dissolution of molybdenum, Filament industry.

I. 서 론

1. 연구내용

광원소재인 텅스텐 사업에서 필라멘트 생산시 coil 형상을 한 텅스텐선(Tungsten wire)을 생산하기 위하여 중심지지대로 사용되는 몰리브덴선이 coil 형상의 텅스텐선을 형성시킨 이후 제거되어야 광원 소재로 사용할 수 있는 필라멘트가 형성될 수 있다.

따라서 현재까지 많이 사용되고 있는 질산용해법은 질산을 주 성분으로 사용하고 황산과 염산같이 인체에 유해한 유독물질을 이용하여 텅스텐 필라멘트에 손상을 입히지 않는 범위 내에서 중심지지대로 사용된 몰리브덴선을 선택적으로 용해하여 제거하였다.

이 공정은 제품을 만드는 과정에서 매우 부식성이 강한 강산을 사용하기 때문에 공정시 발생하는 유해성 질산가스 등이 대기오염을 심각하게 초래할 뿐만 아니라, 이 공정에서 배출되는 공정수는 수질오염에 막대한 피해를 주는 유독한 폐수가 발생된다. 또한 이런 유독성 폐수를 처리하기 위해서는 매우 복잡한 과정은 물론 막대한 경비가 필요로 한다.

따라서 중심지지대로 사용한 몰리브덴선의 용해 공정시 질산 등의 강산을 사용하지 않는 새로운 공정이 환경적인 관점에서 요구되어져 왔었다.

따라서 본 연구는 텅스텐의 coil 형상을 만들기 위하여 중심지지대로 사용해 온 몰리브덴선을 제거하는 방법으로 질산 용해법 대신 인체에 무해한 과산화수소(H_2O_2)를 사용하여 몰리브덴선을 선택적으로 산화시키는 새로운 공법 즉 과산화수소 용해법을 개발하고자 함이 본 연구의 목적이다. 특히 개발하는 과정에서 특별히 염두에 둔 것은 공정의 단순화, 원료의 저렴화, 공정시간의 최단화, 작업의 안정화 등을 염두에 두고 연구에 임하였다.

과산화수소 용해법은 중심지지대로 사용한 몰리브덴선을 용해시 지금까지 사용해온 질산 용해법에서 발생하는 유독물질의 발생이 없으며, 반응이 실내온도에서 진행되어지며, 용해된 몰리브덴의 회수가 용이한 점 등이 본 연구 공정상의 장점으로 들 수가 있다.

본 연구에서는 몰리브덴선의 용해·회수 공정에 필요한 장치 제조에 필요한 기초 자료를 얻기 위하여 실험실적인 규모에서 중심지지대로 사용한 몰리브덴 용해 반응 및 회수반응 조건과 이에 영향을 주는 인자 등을 제안하였다.

II. 실 험

1. 실험장치

본 실험은 몰리브덴선이 용해하는 동안 가급적 실온($40^{\circ}C$ 以下)을 유지하기 위하여 냉각수를 순환

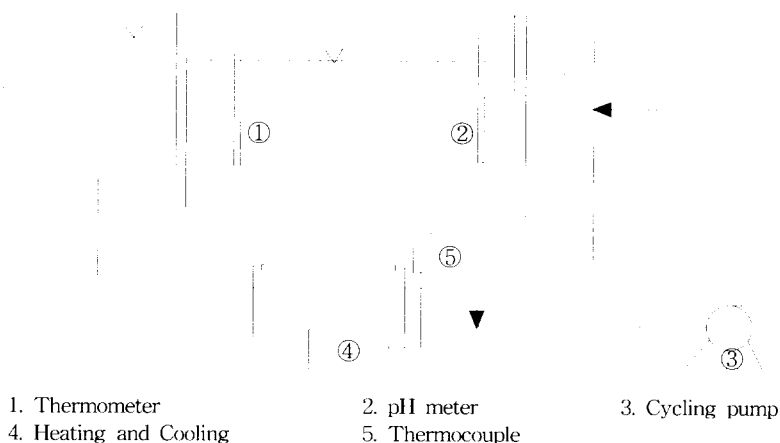


Fig. 1. Schematic diagram of molybdenum dissolution system.

시킬 수 있는 장치를 제작하였으며, 이 장치를 이용하여 몰리브덴선 용해 실험을 하였다. 본 실험장치는 Fig. 1.과 같이 설치하였다.

2. 실험조건

본 연구에서 사용한 시료는 과산화수소(H₂O₂), 초순수(H₂O)와 이에 따른 촉매(황산제1철, 황산제2철)를 사용하였으며, 중심지지대로 사용한 몰리브덴선은 용해시킬 때 발열반응을 함으로써 갑작스러운 온도상승을 방지하기 위하여 냉각장치를 설치하여 이곳에서 용해실험을 하였으며, 이 때 발생하는 반응온도는 실온을 유지하였으며, 절대로 40℃이상 넘기지 않도록 노력하였다.

광명소재인 필라멘트를 생산하기 위하여 텅스텐선을 Coil형으로 형성 시키는 공정에서 중심지지대로 사용한 몰리브덴을 용해시키는 방법은 크게 2가지로 나누어 실시하였다. 첫 번째 방법은 Purity란 방법으로 용해반응을 실행하기 전에 모든 시료를 준비한 후 이곳에 용해 하고자 한 몰리브덴선을 포함한 텅스텐선을 투입시켜 실험하는 방법이며, 두 번째 방법은 Mixture란 방법으로 중심지지대로 사용한 몰리브덴선을 용해할 때 발열반응이 일어남으로 많은 발열량이 일어남으로써 온도가 갑자기 올라가는데 이렇게 갑작스러운 온도상승을 방지하면서 동시에 과산화수소를 투입(추가투입)시키는 방법이다.

따라서 본 연구에서는 새한 텅스텐 공장에서 지금까지 많은 문제점을 가지고 있는 질산용해법으로 사용하여 생산해온 시료를 가지고 무공해법이라고 생각되는 과산화수소 용해법을 이용하여 보다 상품 가치가 높은 제품을 만들고자 실험실 규모로 실험을 하였다.

3. 실험분석방법

광명소재로 사용되는 필라멘트를 생산하기 위하여 Coil형의 텅스텐선을 만들기 위하여 중심지지대로 사용한 몰리브덴을 용해하여 제거한 후 'Coil형 텅스텐선이 광명소재로 사용할 수 있는 필라멘트선이 형성되었나'를 확인하기 위하여, 반응시간에 따라 각 시료의 저항값(OHMS)을 Mertimeter

(HC-260TR)를 사용하여 측정하였으며, Balance (LIBROR AEG-200)를 사용하여 잔존무게를 측정하였으며, 본 연구에 이용된 Purity방법과 Mixture 방법으로 용해실험을 하고 이곳에서 배출되는 공정수 중 녹아있는 몰리브덴의 양을 측정하기 위하여 원자흡광 분광분석법(AAs: Atomic Absorption Spectrophotometry)을 이용하여 측정하였다. 이를 공해공정 시험법에 의거하여 AAs로 측정하기 전에 전처리로서 "회화에 의한 분해법"으로 처리한 후 "디터존-MIBK법"을 거쳐 AAs로 공정수의 몰리브덴의 함량을 알아보았다.

III. 실험결과

1. 기초실험

Fig. 2.는 광원소재인 텅스텐선인 필라멘트를 생산시 중심지지대로 사용한 몰리브덴선의 2가지 종류(A형:얇은 것, B형:굵은 것)를 용해할 때, 용해반응시간에 대한 몰리브덴이 용해되는 무게를 나타낸 것이다. Fig. 2.에서 나타난 것과 같이 몰리브덴선의 A형과 B형의 용해되는 기술기의 차이가 많이 있음을 알 수 있었다. 이는 몰리브덴이 용해할 때 몰리브덴과 용해액과의 접촉면적에 비례한다는 것으로 사료된다.

Fig. 3.은 용해반응시간이 경과함에 따라 H₂O₂/H₂O의 비율에 의한 텅스텐과 몰리브덴선이 용해하고 남아있는 무게를 나타낸 것이다. Fig. 3.에서 나타

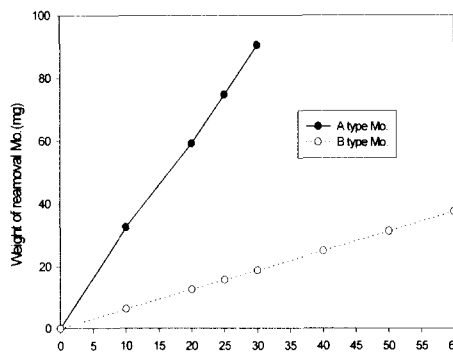


Fig. 2. Weight of removal Mo. vs. time of operation in the A and B type Mo.

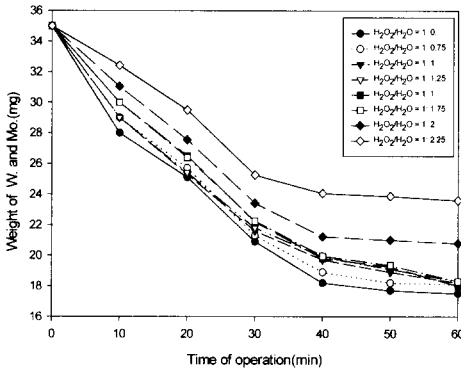


Fig. 3. Weight of Mo. and W. vs. time of operation in the ratio of H_2O_2/H_2O

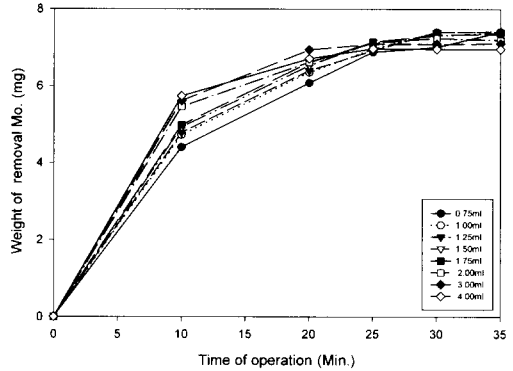


Fig. 5. Weight of removal Mo. vs. time of operation in the variation of catalyst concentration

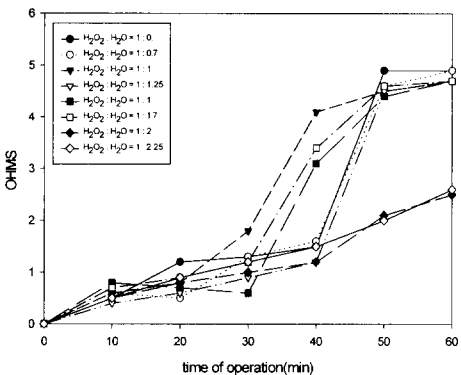


Fig. 4. OHMS. vs. time of operation in the ratio of H_2O_2/H_2O

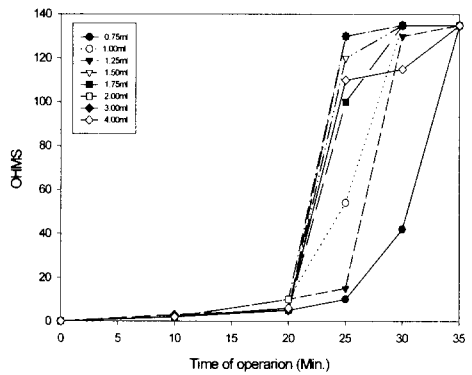


Fig. 6. OHMS. vs. time of operation in the variation of catalyst concentration

난 것과 같이 H_2O_2/H_2O 의 비율은 1:0.5에서 1:1.75까지 거의 같은 성향을 보여 주었다. H_2O_2/H_2O 의 비율이 1:2 이후로는 정상상태에 도달하기 위하여 보다 더 많은 시간이 필요로 함을 알 수가 있었다. 따라서 H_2O_2/H_2O 의 비율은 1:0.5에서 1:1.75가 적당하였으며, 경제적인 차원에서 과산화수소의 양이 적을수록 경제적이므로 본 연구에서 H_2O_2/H_2O 의 비율은 1:1.75로 유지하고자 하였다.

Fig. 4는 용해반응시간에 따른 H_2O_2/H_2O 의 비율에 대한 필라멘트의 저항값(OHMS)을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 나타난 것과 같이 H_2O_2/H_2O 의 비율은 1:0.5에서 1:1.75까지 거의 같은 성향을 보여 주었고, H_2O_2/H_2O 의 비율이 1:2 이후로는

정상상태에 도달하기 위하여 보다 많은 시간이 필요로 함을 알 수 있었다. 따라서 광원소재로 사용하기 위하여는 필라멘트의 저항값이 상당히 중요한 인자이며, 이런 필라멘트의 저항값으로 보아 H_2O_2/H_2O 의 비율은 1:0.5에서 1:1.75로 유지하는 것이 바람직하다.

Fig. 5는 용해반응시간에 따른 촉매의 농도변화에 대한 몰리브덴의 제거량을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 나타난 것과 같이 촉매를 3ml 주입시킬 때가 반응이 시작하여 20분이 경과한 후 가장 많이 몰리브덴이 용해 되었으며, 촉매의 적당한 주입량은 1.25~4ml임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 용해반응시간에 따른 촉매의 농도변화

에 대한 저항값(OHMS)을 나타낸 것이다. Fig. 6.에서 나타낸 것과 같이 촉매를 2ml, 3ml 주입시 용해반응이 시작한 후 25분이 경과되었을 때 상당히 양호한 저항값을 나타내었다. 또한 용해반응이 시작한 후 30분이 경과되었을 때 촉매 주입량이 1.5~3ml이 주입시, 필라멘트의 저항값이 상품가치가 있는 저항값으로 나타내었으며, 용해반응이 시작한 후 35분이 경과 되었을 때, 촉매 주입량이 0.75~4 ml까지 비교적 광범위한 범위에서 필라멘트의 저항값이 상품가치가 있는 저항값으로 나타내었다.

2. Purity방법과 Mixture방법에 대한 용해실험결과

Fig. 7.는 시료량에 대하여 용해반응시간을 보다 적게 하기 위하여, 용해반응시간에 따른 제거된 몰리브덴의 무게를 나타낸 것이다. Fig. 7.에서 나타낸 것과 같이 Purity방법은 앞에서 실험한 결과 최적조건이라고 선정된 반응초기조건($H_2O_2 : H_2O = 1 : 1.75$, Catalyst(1%) : 3ml)으로 용해반응을 한 결과, 용해반응이 시작하여 40분이 경과된 후 더 이상 반응이 일어나지 않았다. 이는 전체 몰리브덴의 65.89%정도 제거 된 것이며, 몰리브덴이 상당히 두껍기 때문에 잘 용해가 되지 않는 것으로 사료된다. 이런 문제점을 해결하기 위하여 Mixture방법을 사용하였다. Mixture방법은 초기조건에서 반응이 시작하여 반응시간에 따라 온도가

40℃이상으로 올라가지 않는 범위에서 과산화수소 (H_2O_2)를 주입해 줌으로서 반응이 계속 활성화되어 몰리브덴이 용해할 수 있는 조건을 부여해 주었다. 따라서 Mixture방법으로 실험한 결과 반응이 시작하여 65분이 경과 된 이후 몰리브덴이 완전히 용해되었다.

Fig. 8.는 용해반응시간을 보다 적게 하기 위하여 용해반응시간에 따른 텅스텐 필라멘트의 저항값(OHMS)을 나타낸 것이다. Fig. 8.에서 나타낸 것과 같이 Purity방법은 반응이 시작한 후 40분이 경과된 후 더 이상 반응이 일어나지 않았으며, 이 방법으로는 필라멘트의 저항값(OHMS)도 상품화하기 어려운 값으로 나타내었다. Mixture방법으로 실험 한 결과 반응이 시작한 후 20분이 경과 된 이후 중심지대대로 사용한 몰리브덴선이 인위적으로 분리가 가능하였으며, 이렇게 인위적으로 분리한 텅스텐 필라멘트의 저항값은 38Ω으로 상품가치가 충분히 있었다. 그러나 이는 몰리브덴선 완전히 용해된 것이 아니기 때문에 이 몰리브덴선을 완전히 용해시키기 위하여 반응이 시작하여 65분이 경과 되었을 때 몰리브덴선이 완전히 용해되었다.

Fig. 9.은(시료에 대하여 반응시간을 보다 적게 하기 위하여) 시료수에 대하여 용해반응시간에 따른 제거된 몰리브덴의 무게를 나타낸 것이다. Fig. 9.에서 나타내 것과 같이 시료수가 13개까지 반응이 시작하여 65분이 경과한 후 완전용해 하였음을 알 수 있었다.

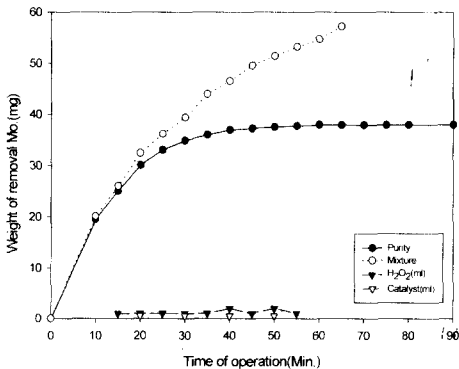


Fig. 7. Weight of removal Mo. vs. time of operation in the purity and mixture

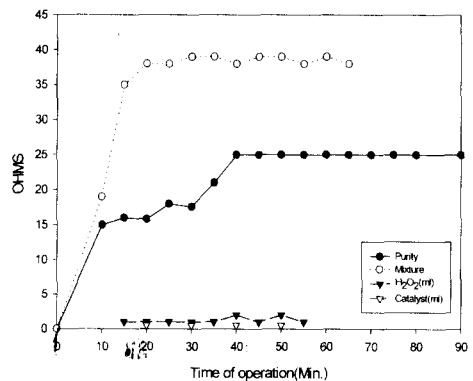


Fig. 8. OHMS vs. time of operation in the purity and mixture

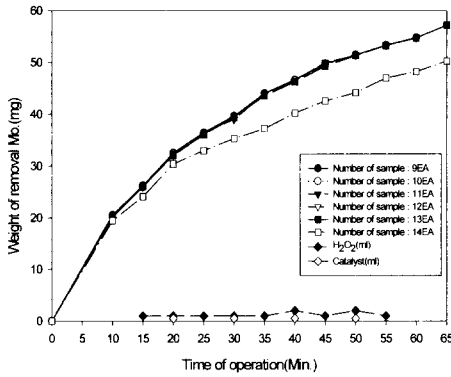


Fig. 9. Weight of removal Mo. vs. time of operation in the number of sample

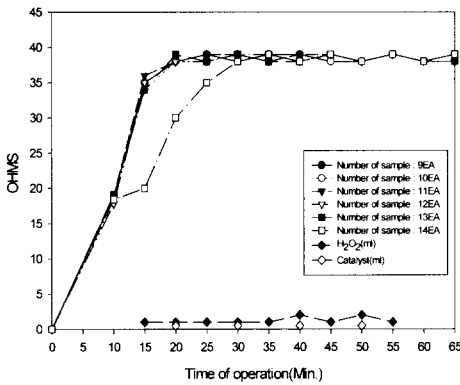


Fig. 10. OHMS vs. time of operation in the number of sample

Fig. 10.는 시료에 대하여 얼마나 많은 시료를 용해할 수 있는가를 알아 보기 위하여 반응시간이 변화에 따른 텡스텐 필라멘트의 저항값(OHMS)을 나타낸 것이다. Fig. 10.에서 나타난 것과 같이 시료 13개까지는 반응이 시작하여 20분이 경과한 후 중심지지대로 사용한 몰리브덴선이 인위적으로 분리가 가능하였으며, 이렇게 인위적으로 분리한 텡스텐 필라멘트의 저항값은 38Ω으로 상품가치가 충분히 있었다. 그러나 이는 몰리브덴선 완전히 용해된 것이 아니기 때문에 이 몰리브덴선을 완전히 용해시키기 위하여 반응이 시작한 후 65분이 경과하였다.

3. 시료에 대한 용해실험결과 (용해액 40 ℓ 기준)

용해방법		Mixture방법	비고
용해실험결과	H ₂ O ₂ (ℓ)	25.6	
	Catalyst(g)	80	
	H ₂ O(ℓ)	14	
용해반응 소요시간(Min.)		65~70	
H ₂ O ₂ /H ₂ O		1 : 0.5~1 : 1.75	
처리된 시료수(EA)		20,800	
처리된 시료의 총 질량(g)		1,820	
소요 경비 (원)	H ₂ O ₂	17,408	680원/ℓ
	Catalyst	1,680	21,000원/kg
	총계	19,088	

IV. 결론

광명소재로 사용되는 필라멘트를 생산함에 있어서 Coil형의 텡스텐선을 만들기 위하여 중심지지대로 사용된 몰리브덴선을 용해시키는 작업으로 과산화수소 용해법을 이용하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 몰리브덴이 과산화수소에 용해됨에 있어서 용해액과 몰리브덴의 접촉면적에 비례함을 알았다.
2. 시료를 용해 시험한 결과
 - 1) H₂O₂/H₂O는 1 : 0.5~1 : 1.75에서 반응이 잘 되었으며, 경제성을 감안하여 H₂O₂/H₂O는 1 : 1.75로 용해반응하는 것이 적합하다.
 - 2) 용해반응시간은 Mixture방법은 65~70이 소요되었다. 이때 처리된 시료수(총 시료질량)는 20,800개(1,820g)이었다.
 - 3) 용해반응시는 사용된 총 경비(H₂O₂, Catalyst)는 Mixture방법은 19,088원이 소요되었다.

참 고 문 헌

1. Mark A. Harmer, Allan B. Soares, Andrew T. Thornton and A. Geoffrey Sykes: Kinetic Studies on the Oxidation of Trimeric Aquo-molybdenum, *Inorg. Chem.* 20, 4155-4158, 1981.
2. E. A. Maatta and R. A. D. Wentworth: Reaction of $MoO(S_2CNR_1R_2)_2$ with Azide, *Inorg. Chem.* 17, 4, 922-926, 1978.
3. Edgar W. Harlan, Jeremy M. Berg, and R. H. Holm: Thermodynamic Fitness of Molybdenum(IV, VI) Complexes for Oxygen Atom Transfer, Including Those with Enzymatic Substrates, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6992-7000, 1986.
4. Melvin L. Larson and Fred W. Moore: Coordination Chemistry of Molybdenum Oxochlorides, *Inorg. Chem.* 5, 5, 801-805, 1966.
5. Fred W. Moore and Melvin L. Larson: Dialkyldithiocarbamate Complexes of Molybdenum(V) and Molybdenum(VI), *Inorg. Chem.* 6, 5, 998-1003, 1967.
6. 권창용: 수소크롬(VI)산이온에 의한 몰리브덴(IV) 및 (V)의 옥살산 착물의 산화반응 대구대학교 대학원, 1985.
7. 권찬우: 산성수용액에서 아쿠아옥소몰리브덴(V) 착물의 이합화반응속도와 그 메카니즘, 대구대학교 대학원, 1986.
8. 김창수: 몰리브덴(V)의 피리딘계 착물합성과 그 성질, 대구대학교 대학원, 1981.
9. 이중호: 아쿠아옥소 몰리브덴(IV, V) 착물과 티오시안산 이온과의 반응속도와 메카니즘, 대구대학교 대학원, 1987.
10. 안세진: 디티오카바마토디옥소 몰리브덴(VI) 착물과 산소이동 반응에 대한속도와 메카니즘, 대구대학교 대학원, 1989.