

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

김재우 · 홍종순* · 신대윤**

경원전문대학 환경공학과 · 동남보건대학 환경위생과* · 조선대학교 환경공학과**

A clean technology development using the molybdenum dissolution reaction with hydrogen peroxide(Ⅱ)

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

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 advantages of hydrogen peroxide dissolution method were no discharge of noxious matter when dissolution of molybdenum wire which used as the center supporter, reactions occur in room temperature and easy to recover dissolved molybdenum.

This study was aimed at gathering the basic data of molybdenum wire dissolution-recovery process and proposes the reaction condition of molybdenum wire dissolution-recovery process and the factors influencing those reactions.

The results were as follows :

1. In the dissolution of molybdenum wire, the early condition of reaction was 15°C, and the temperature condition of steady state was 32°C.
2. 1) In the GSL 60W type, P.W.(Piece weight) was 11.89mg, C.R. was 65.6Ω.
2) In the FL 20W type, P.W. was 11.60mg, C.R. was 4.6Ω.
3. The molybdenum of process water was treated of a precipitation after dry and after stagnation in the one day, the molybdenum of upper water was treated of precipitation after dry and after congelation.

I. 서 론

1. 연구내용

인간은 아주 오랜 옛날부터 빛에 대한 의존도가

상당히 많았다. 이러한 빛을 만들어 내는 소재로써 필라멘트(filament)를 형성하는 텅스텐선(Tungsten wire)은 저항값에 따라 빛의 강약을 조절할 수 있었고, 이러한 텅스텐선을 보다 좁은 공간에 존재하

기 위하여 텅스텐선을 코일형태로 형성시켜야만 하였다. 이러한 코일형이 된 텅스텐선과 중심지지대로 사용한 몰리브덴선(Molybdenum wire)에서 몰리브덴선을 제거하여야 하는데 현재까지는 이때 사용해온 용해액으로 질산, 염산, 황산을 혼합한 혼산을 이용하여 왔었다.¹⁻³⁾ 이렇게 혼산을 이용한 용해법을 질산(혼산)용해법이라 하고, 이때 발생하는 문제점이란 여러 가지가 대두되었다. 첫 번째로 혼산을 사용하여 몰리브덴선을 용해하였기 때문에 작업자의 인체에 직접적으로 악 영향을 주는 증기가 발생하여 작업에 어려움을 주었으며^{4,5)} 두 번째 대기오염물질이 발생하여 이에 따른 처리시설이 필요하였으며, 세 번째 혼산을 사용했기 때문에 이에 따른 수질오염물질이 발생하였다.⁶⁻¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 이 모든 문제점을 해결할 수 있는 과산화수소 용해법을 이용하였으며, 특히 (주) 새한 텅스텐에서 가공한 시료를 이용하여 광명 소재로 사용할 수 있는 필라멘트를 생산하기 위하여 실험한 결과물(텅스텐)의 P.W.(Piece Weight)와 저항값(C.R.)을 가지고 평가 및 판단 하였다. 그리고 중심지지대로 사용해 온 몰리브덴선을 용해

하기 위하여 지금까지 이용해 온 혼산용해법에서는 폐수속에 포함되어 회수할 수 없었던 용해된 몰리브덴을 본 연구에서는 회수하여 그 성분을 분석하였다.

II. 실험

2-1. 실험장치

본 실험은 몰리브덴선이 용해하는 동안 가급적 일정한 온도를 유지하기 위하여 냉각수를 순환시킬 수 있는 장치를 제작하였으며, 이 장치를 이용하여 몰리브덴선 용해 실험을 하였다. 본 실험장치는 Fig. 1과 같이 설치하였다.

2-2. 실험조건

본 연구에서 사용한 시료는 공업용 과산화수소(H_2O_2 : 35%), 초순수(H_2O)와 촉매(황산 제1철, 황산 제2철)를 사용하였으며, 중심지지대로 사용한 몰리브덴선은 용해시킬 때 발열반응을 억제하기 위하여 온도조절이 가능한 냉각장치를 설치하였고, 반응기 내 완전혼합을 위하여 공기를 투입할 수

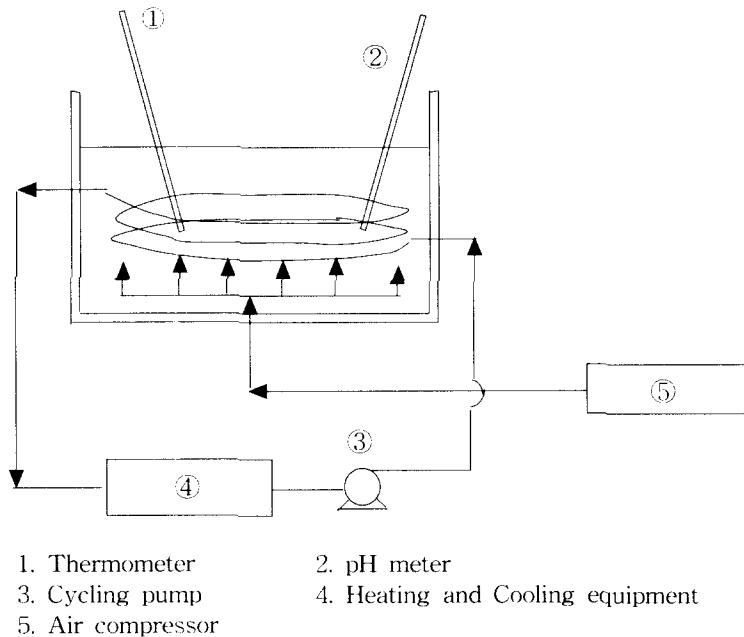


Fig. 1. Schematic diagram of molybdenum dissolution system.

있는 공기투입장치를 설치하여 이곳에서 용해실험을 하였다.

광명소재인 필라멘트를 생산하기 위하여 텅스텐선을 코일형으로 형성 시키게 코일형공정에서 1차 코일형시료(중심지대대로 사용한 몰리브덴선위에 1차로 코일형 텅스텐선), 2차 코일형시료(1차 코일형 텅스텐선을 다시 보다 굵은 몰리브덴선 위에 코일형으로 만든 텅스텐선)를 구분하여 실험을 하였으며, 시료를 백열전구형에 사용되는 GSL(General Standard Lamp)형과 형광등에 사용되는 FL(Fluorescent Lamp)형으로 구분하여 실험하였다. 특히 상품화(실용화) 하기 위하여 중심지대대로 사용한 몰리브덴선을 용해 할 때 필라멘트선인 텅스텐선이 손실이 없도록 하는데 본 연구에 중점을 두었다.

2-3. 실험분석방법

중심지대대로 사용한 몰리브덴선을 용해한 후 코일형 텅스텐선의 손실량이 없는가를 알아보기 위하여 필라멘트의 저항값(OHMS)을 Mertimeter(HC-260TR)를 사용하여 측정하였으며, 필라멘트의 무게를 알아보기 위하여 Balance(LIBROR AEG-200)를 사용하였다. 또한 용해 실험을 한 후 배출되는 공정수에서 몰리브덴을 회수한 저리수의 몰리브덴의 함량을 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 “디티존-MIBK법”을 거쳐 AAs로 공정수의 몰리브덴의 함량을 알아보았다.

III. 실험결과

3-1. 기초실험

Fig. 2.는 광원소재인 텅스텐선 필라멘트 생산시 중심지대대로 사용한 몰리브덴선을 용해하기 위하여 반응초기온도에 대한 반응시간에 따른 온도변화를 나타낸 것이다. Fig. 2.에서 나타난 것과 같이 초기온도가 10℃에서 출발한 경우 반응이 시작하여 26분후 32℃(정상상태온도)에 도달하였으며, 초

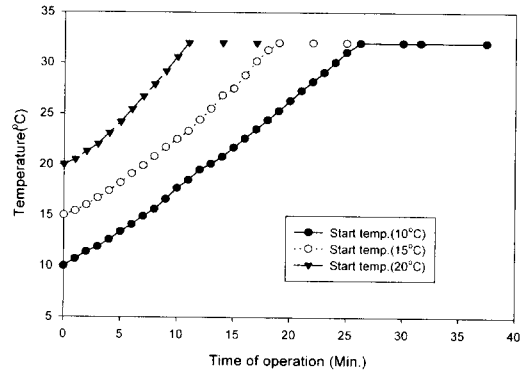


Fig. 2. Time of operation vs. temperature in the start temperature

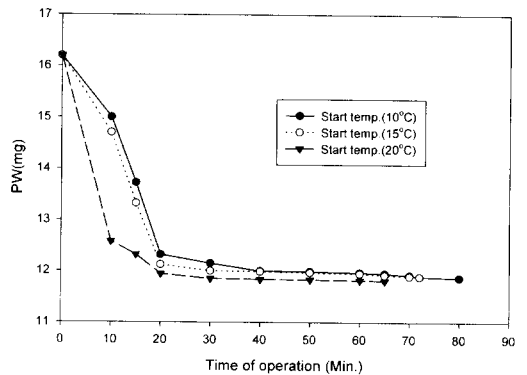


Fig. 3. Time of operation vs. P.W. in the start temperature.

기온도가 15℃에서 출발한 경우 반응이 시작하여 19분 후 32℃(정상상태온도)에 도달하였고, 초기온도가 20℃에서 출발한 경우 반응이 시작하여 11분 후 32℃(정상상태온도)에 도달하였다. 이는 중심지대대로 사용한 몰리브덴과 용해액 사이의 반응이 발열반응이 일어남으로써 전체 용해액의 온도를 비례적으로 올라감을 알 수 있었다.

Fig. 3은 반응초기온도에 대하여 반응시간이 경과함에 따라 필라멘트선인 텅스텐선의 P.W.의 변화를 나타낸 것이다. 이 필라멘트선이 광명소재로 사용하기 위하여는 P.W.가 11.8±0.2mg이내가 되어야 상품가치가 있다(필라멘트 업체 규격).

Fig. 3에서 나타난 것과 같이 초기온도가 10℃, 15℃, 20℃에서 출발한 모든 경우 반응이 시작하여

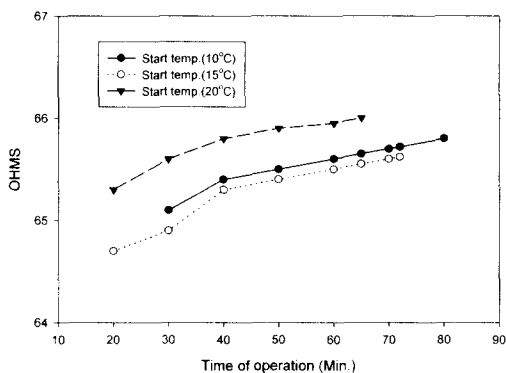


Fig. 4. Time of operation vs. P.W. in the start temperature.

20분 후에 상품으로 사용할 수 있는 P.W.의 범위에 도달하였으며, 중심지지대로 사용한 2차 심선인 몰리브덴선이 완전히 용해되기 위하여는 초기온도가 10°C에서 출발한 경우 80분이 소요되었으며, 초기온도가 15°C에서 출발한 경우 72분이 소요되었고, 초기온도가 20°C에서 출발한 경우 65분이 소요되었다.

몰리브덴 2차 심선 까지 완전히 용해되는 것으로만 본다면 반응초기온도가 20°C에서 출발하는 것이 반응시간을 줄일 수 있다는 점에서 가장 양호하나 필라멘트선의 P.W. 면에서 본다면 반응초기온도가 15°C에서 출발하는 것이 보다 바람직하다고 사료된다.

Fig. 4는 반응초기온도에 대하여 반응시간이 경과함에 따른 필라멘트선의 저항값(OHMS)의 변화를 나타낸 것이다. 이 필라멘트선이 광명소재로 사용하기 위하여는 저항값이 $65 \pm 1.5 \Omega$ 이 되어야 상품가치가 있다(필라멘트 업체 규격). Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 반응초기온도가 10°C에서 출발한 경우 몰리브덴 2차 심선이 용해 시작하여 80분이 경과한 후 완전히 용해 되었으며, 이때 필라멘트선의 저항값은 65.8Ω 이었다. 반응초기온도가 15°C에서 출발한 경우 몰리브덴 2차 심선이 용해 시작하여 72분이 경과한 후 완전히 용해 되었으며, 이때 필라멘트선의 저항값은 65.6Ω 이었다. 또한 반응초기온도가 20°C에서 출발한 경우 몰리브덴 2차 심선이 용해 시작하여 65분이 경과한 후 완전

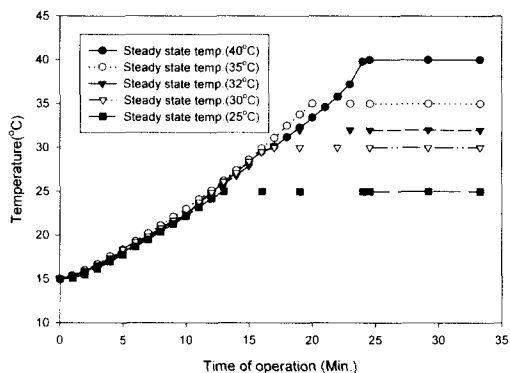


Fig. 5. Time of operation vs. temperature in the steady state temperature.

히 용해되었으며, 이때 필라멘트선의 저항값은 66.0Ω 이었다. 따라서 반응초기온도조건은 P.W.와 저항값과 2차 심선이 완전히 용해되는 것으로 본다면 반응초기온도가 15°C에서 출발하는 것이 바람직하다고 사료된다.

Fig. 5은 용해 반응이 정상상태의 온도조건을 알아보기 위하여 반응시간이 경과함에 따른 반응온도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 나타낸 것과 같이 용해반응의 정상상태 온도조건이 25°C에 도달하기 위하여 반응이 시작한 후 14분이 소요되었으며, 용해반응의 정상상태 온도조건이 30°C에 도달하기 위하여 반응이 시작한 후 18분이 소요되었고, 용해반응의 정상상태 온도조건이 32°C에 도달하기 위하여 반응이 시작한 후 20분이 소요되었으며, 용해반응의 정상상태 온도조건이 35°C에 도달하기 위하여 반응이 시작한 후 21분이 소요되었고, 용해반응의 정상상태 온도조건이 40°C에 도달하기 위하여 반응이 시작한 후 26분이 소요되었다.

Fig. 6은 용해반응이 정상상태의 온도조건을 알아보기 위하여 반응시간이 경과함에 따른 필라멘트의 P.W.를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 나타낸 것과 같이 정상상태 온도조건이 25°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해되는 시간이 95분 소요되었으며, 이때 필라멘트의 P.W.는 11.74mg이었다. 정상상태 온도조건이 30°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해되는 시간이 80분 소요되었으며, 이때 필라멘

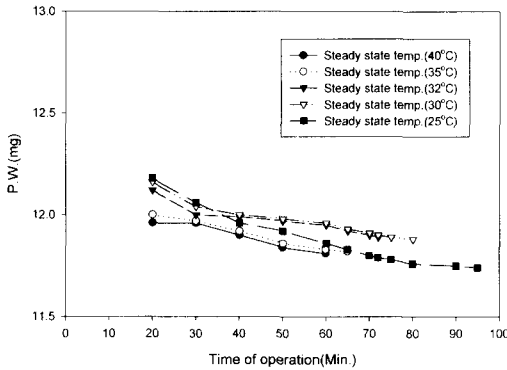


Fig. 6. Time of operation vs. P.W. in the steady state temperature.

트의 P.W.는 11.88mg이었다. 정상상태 온도조건이 32°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해되는 시간이 72분 소요되었으며, 이때 필라멘트의 P.W.는 11.89mg이었다. 정상상태 온도조건이 35°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해되는 시간이 65분 소요되었으며, 이때 필라멘트의 P.W.는 11.82mg이었다. 정상상태 온도조건이 40°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해되는 시간이 60분 소요되었으며, 이때 필라멘트의 P.W.는 11.81mg이었다. 따라서 필라멘트의 P.W.가 덜 손실된 것을 상품가치가 더 있다면, 정상상태 온도조건은 32°C에서 요해하여야 바람직하다고 사료된다.

Fig. 7은 용해반응이 정상상태의 온도조건을 알아보기 위하여 반응시간이 경과함에 따른 필라멘트의 저항값을 나타낸 것이다. Fig. 7에서 나타낸 것과 같이 정상상태의 온도조건이 25°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해된 후 필라멘트의 저항값은 66.30Ω이었다. 정상상태의 온도조건이 30°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해된 후 필라멘트의 저항값은 65.64Ω이었다. 정상상태의 온도조건이 32°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해된 후 필라멘트의 저항값은 65.62Ω이었다. 정상상태의 온도조건이 35°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해된 후 필라멘트의 저항값은 66.1Ω이었다. 정상상태의

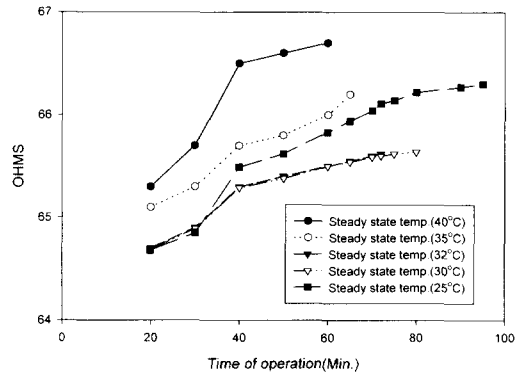


Fig. 7. Time of operation vs. OHMS in the steady state temperature.

온도조건이 40°C에 도달하여 용해한 결과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해된 후 필라멘트의 저항값은 66.7Ω이었다. 따라서 필라멘트의 저항값과 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해되는 소요시간적인 면에서 본다면 정상상태의 온도조건은 32°C에서 용해하는 것이 가장 바람직한 것으로 사료된다.

3-2. 응용 실험

(주) 새한 텅스텐에서 제조한 몰리브덴선을 지지대로 사용한 코일형 텅스텐선을 크게 2가지 형태(백열전구용인 GSL형, 형광등용인 FL형)로 분류하여 기초실험에서 얻은 가장 바람직한 조건에서 실험한 결과 Fig. 8과 Fig. 9를 얻었다.

Fig. 8은 (주)새한 텅스텐에서 제조한 GSL-60W형 가공제품을 반응시간에 대한 반응온도조건과 첨가된 과산화수소량, 필라멘트의 저항값, 필라멘트의 P.W. 값을 나타낸 것이다. 중심지지대로 사용한 몰리브덴 2차 심선이 완전히 용해하는 시간은 72분 소요되었으며, 이때 필라멘트의 저항값은 65.62Ω이었으며, 필라멘트의 P.W.는 11.89mg이었다. 따라서 본 연구 실험에서 용해한 제품(GSL형)은 광명소재로써 충분히 사용할 수 있다고 사료된다.

Fig. 9은 (주) 새한 텅스텐에서 제조한 FL-20W형 가공제품을 반응시간에 대한 반응온도조건과 첨가된 과산화수소량, 필라멘트의 저항값, 필라멘트의 P.W. 값을 나타낸 것이다. 중심지지대로 사

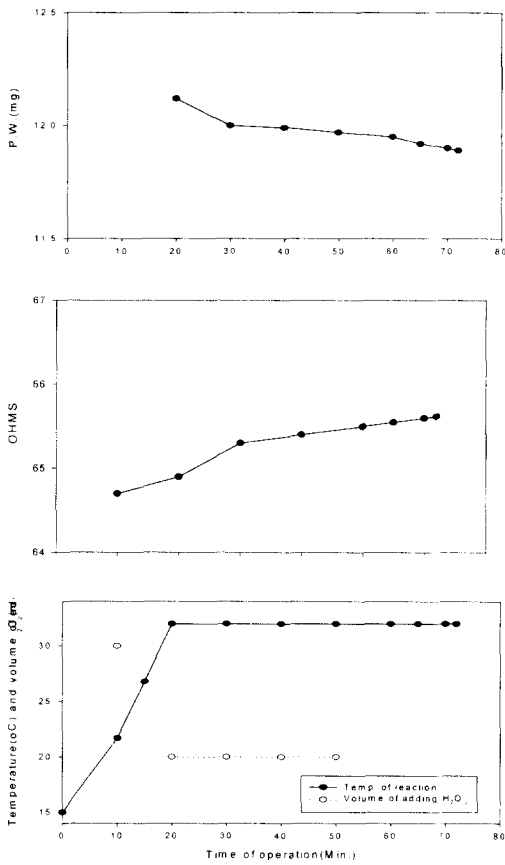


Fig. 8. Time of operation vs. temperature, volume of adding H₂O₂, OHMS and P.W.

용한 몰리브덴 2차 침전이 완전히 용해하는 시간은 65분 소요되었으며, 이때 필라멘트의 저항값은 4.6Ω이었으며, 필라멘트의 P.W.는 11.60mg이었다. 따라서 본 연구 실험에서 용해한 제품(FL형)은 광명소재로써 충분히 사용할 수 있다고 사료된다.

3-3. 공정수 중 몰리브덴 회수

응용실험 후 발생하는 공정수 중 함유하고 있는 몰리브덴을 회수하면, 필라멘트 생산시 원가가 절감될 수 있다. 첫째 회수한 몰리브덴을 재 이용할 수 있기 때문에 필라멘트 생산시 원가가 절감될 수 있다. 두 번째 발생하는 폐수를 처리하는데 있어서 용이하며, 처리비용과 처리방법 역시 용이하다.

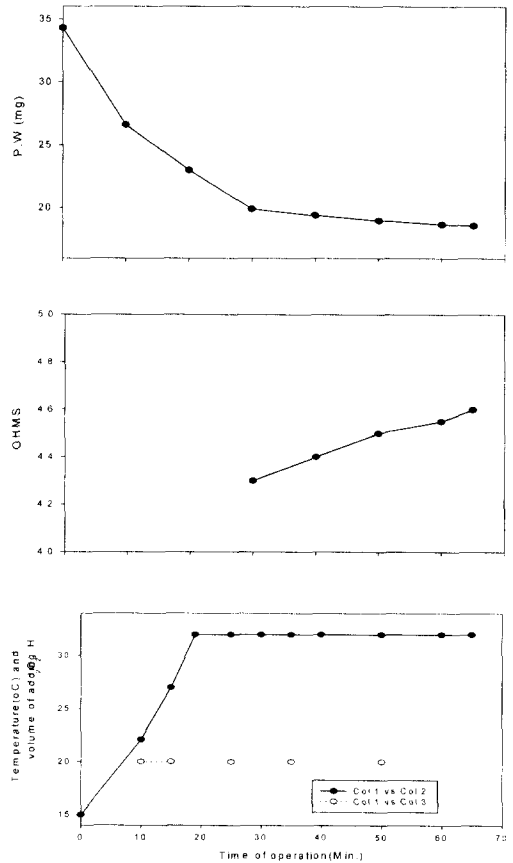


Fig. 9. Time of operation vs. temperature, volume of adding H₂O₂, OHMS and P.W.

본 연구에서는 응용실험이 끝난 공정수를 1일 정제 시킨 후 가라앉은 침전물을 건조시켜 몰리브덴을 회수하였다. 또한 상등수는 수산화나트륨(NaOH)를 이용하여 응집 후 침전시켜 제거하였으며, 그 성분은 아래와 Table. 1과 같다.

Table 1. Analysis of AAs on the each of method after sedimentation in the one day.

	Analysis of sediment after sedimentation in the one day	Analysis of sediment after coagulation for the process water
Mo	36.8 %	41.9 %
H ₂ O	63.2 %	58.1 %

* 위 자료는 한국과학기술연구원 에 의해 분석결과임.

IV. 결 론

광명소재로 사용할 수 있는 필라멘트를 생산하기 위하여 코일형 텅스텐선을 제조하여야 하는데 이때 중심지지대로 사용된 몰리브덴선을 용해시키는 작업으로 청정기술인 과산화수소 용해법을 이용하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 몰리브덴이 과산화수소에 용해함에 있어서 반응 초기조건은 15℃에서 출발하고 정상상태의 온도 조건은 32℃에서 실행되는 것이 가장 바람직하였다.
2. 응용실험에서 실제적인 가공품((주) 새한텅스텐)을 시료로 사용할 때, 1번의 조건에서 상당히 양호한 양질의 제품이 만들어 낼 수가 있었다.
 - 1) (주) 새한텅스텐에서 제조한 GSL-40형 가공 제품을 용해한 결과, 필라멘트의 P.W.는 11.89mg, 저항값은 65.62Ω이었다.
 - 2) (주) 새한텅스텐에서 제조한 FL-20형 가공 제품을 용해한 결과, 필라멘트의 P.W.는 11.60 mg, 저항값은 4.6Ω이었다.
3. 공정수 중 함유하고 있는 몰리브덴량은 1일 정제 후 침전물을 건조 후 처리하였으며, 공정수 중 상등수에 함유하고 있는 몰리브덴량은 응집 후 침전시켜 건조 후 처리하였다.

참 고 문 헌

1. Edgar W. Harlan, Jeremy M. Berg, and R. H. Holm, "Thermodynamic Fitness of Molybdenum(IV, VI) Complexes for Oxygen Atom Transfer Reactions, Including Those with

- Enzymatic Substrates", J. Am. Chem. Soc. 108, 6992-7000, 1986.
2. Joseph Topich and James T. Lyon, III, "Ligand Control of cis-Dioxomolybdenum(VI) Redox Chemistry : Kinetic and Activation parameter Data for Oxygen Atom Transfer", Inorg. Chem. 23, 3202-3206, 1984.
3. Mark A. Harmer, Allan B. Soares, Andrew T. Thornton and A.Geoffrey Sykes, "Kinetic Studies on the Oxidation of Trimeric Aquomolybdenum", Inorg. Chem. 20, 4155-4158, 1981.
4. Melvin L. Larson and Fred W. Moore, "Coordination Chemistry of Molybdenum Oxochlorides", Inorg. Chem. Vol. 5, 801-805, 1966.
5. Fred W. Moore and Melvin L. Larson, "Dialkyldithiocarbamate Complexes of Molybdenum(V) and Molybdenum(VI)", Inorg. Chem. Vol. 6, 998-1003, 1967.
6. 이상구, "옥소몰리브덴(V)의 아민류 착물합성과 그 성질", 대구대학교 대학원, 1983. 12.
7. 권찬우, "산성수용액에서 아쿠아옥소몰리브덴(V)착물의 이합화반응속도와 그 메카니즘", 대구대학교 대학원, 1986. 7.
8. 김창수. "몰리브덴(V)의 피리딘계 착물합성과 그 성질", 대구대학교 대학원, 19 81. 12.
9. 申漢散. "몰리브덴(V) 수화이온과 티오시안화錯物에 대한 연구", 韓社大 論文集 1977. 第2集 97-105.
10. 안세진, "디티오카바마티옥소 몰리브덴(VI) 착물과 산소이동 반응에 대한속도와 메카니즘", 대구대학교 대학원, 1989. 6.