

암모니아 가스 中和에 의한 廢酸내 Mo 回收에 관한 研究

車雨烈 · 太舜載 · 劉辰泰 · 朴隆皓 · 朴鍾震

漢陽大學校 材料化學工學部

Molybdenum Recovery from Spent Acid Solution Neutralized by Ammonia Gas

Woo Yeol Cha, Soon Jae Tae, Jin Tae Yoo, Yeung Ho Park and Jong Jin Pak

Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University Ansan 426-791 Korea

요 약

전구용 필라멘트 제조 공정에서 발생하는 Mo 함유 폐산 내에 암모니아 가스를 취입하여 유기금속인 Mo를 암모늄테트라몰리브데이트($4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 형태로 침전 회수하고, 여과 후 발생하는 중화 여액을 활용하기 위한 연구를 수행하였다. 암모니아 중화법을 이용한 Mo 회수공정에 있어 다양한 공정 변수들에 의한 제품의 회수율, 순도, 입도 등 특성을 평가하였으며, 그 결과로부터 Mo 염의 회수율 99.5% 이상, 순도 99.5% 이상을 확보하기 위한 최적 조업조건을 도출하였다. Bench 및 Pilot 규모의 실험을 통하여 상업화 가능성을 확인하였으며, 폐산의 중화반응 후 발생된 여액은 염면시비용 액상 복합비료의 원료로 사용 가능성을 확인하였다.

주제어: 재활용, 폐산, 몰리브덴, 암모니아, 비료

ABSTRACT

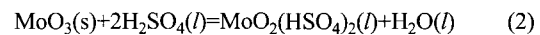
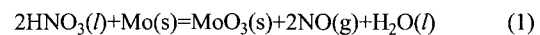
The present work relates to the recovery of dissolved Mo from spent mandrel dissolving acid solution by injecting ammonia gas. In order to optimize the process parameters for high yield and high purity of recovered Mo products, a bench scale and a pilot scale experiments were carried out. As a result, more than 99.5% of Mo in spent acid was recovered in the form of ammonium molybdate($4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The purity of Mo products recovered was higher than 99.5%. In addition, the mother liquor, residual solution after precipitation and filtration of ammonium molybdate solid particles, could be utilized as fertilizers.

Key words: recycling, spent acid, Mo, ammonia, fertilizers

1. 서 론

전구용 필라멘트 제조 공정에서는 Mo를 심선으로 하여 W 세션을 감아 열처리후 황산과 질산의 혼산으로 Mo 만을 용해시키는 공정이 수반된다. 그림 1은 Mo 심선 산용해 과정 전후의 텅스텐 필라멘트 coil의 형태를 나타낸 SEM 사진이다. Mo 심선의 산용해 공정은 질산과 황산의 혼산 수용액 ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:0.6:0.8$)을 사용하여 아래 반응과 같이 몰리브덴을 용해하는 공정이다. 반응 완료 후 산폐액내에는 미반응 질산,

황산, 물과 함께 다량의 몰리브덴 금속이온(MoO_2^{2+})이 존재하게 된다. 즉 폐산 내에는 수용성 Mo 금속이온이 100 g/l 이상 용해되어 있다.



현재 국내 필라멘트 제조업체에서는 상기와 같이 발생된 폐산을 가성소다 등으로 중화시켜 방류하고 있는 실정이나, 이는 고가의 Mo 소재를 전량 수입하고 있는 국내 실정으로 볼 때, 귀중한 자원의 손실이며 방류수는 환경 오염의 원인이 되고 있다. 특히 환경부에서 2003년부터 실시하는 배출수내 총질소의 배출기준 강화를 위한 고시¹⁾에 의하면, 현재의 폐수처리 방법은 사용

* 2003년 1월 9일 접수, 2003년 3월 12일 수리

* E-mail: jjpark@hanyang.ac.kr

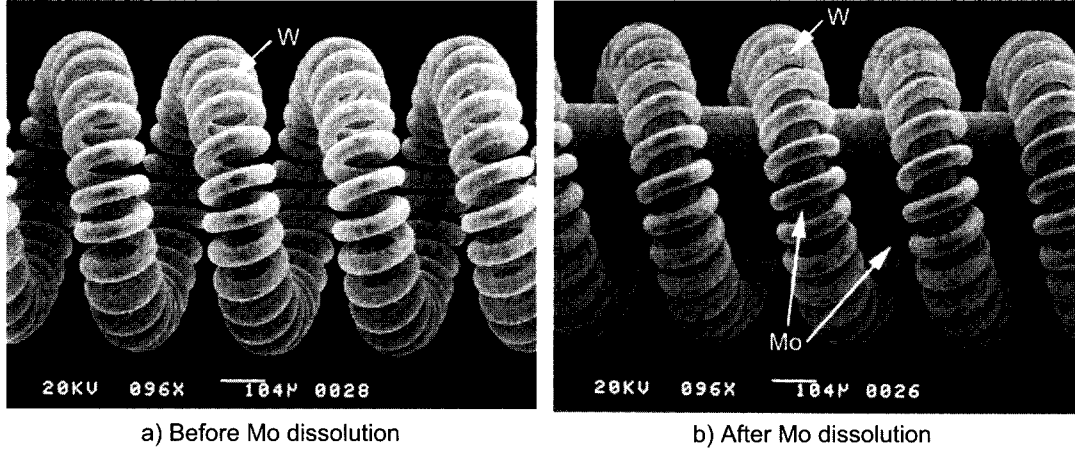


Fig. 1. Coiled W coils on Mo mandrels.

할 수 없게 된다. 외국의 경우 필라멘트의 제조공정에서 발생하는 Mo 함유 폐산을 물로 희석한 후 암모니아수^{2,3)} 또는 암모니아 가스^{4,5)}로 중화시켜, pH 2~3의 조건에서 Mo를 암모늄몰리브데이트 형태로 침전 회수하는 기술이 공지되어 있다. 그러나 이들 기술은 다량의 질소를 함유하는 중화 여액의 처리 방안이 확립되지 못하여 상용화에 이르지 못하였다.

본 연구에서는 물의 희석비가 낮은 농축된 폐산 내에 암모니아 가스를 취입하면 보다 효율적인 Mo 회수가 가능하고, 고농도의 질소 함유 여액은 열면시비용 액상 복합비료로의 사용 가능성이 있음에 착안하여, 다양한 공정변수에 따른 Mo 회수율 및 회수 Mo 제품 특성을 평가하고, 발생 여액의 비료로의 활용 가능성을 조사하였다. 특히 10l bench 및 500l pilot 규모의 반응장치를 활용하여 상업화를 위한 scale up 인자 및 최적 운전조건을 도출하였다.

2. 실험 방법

폐산 중에 존재하는 Mo를 회수하는 공정은 그림 2에 나타낸 바와 같이 폐산내 암모니아 가스의 취입에 의한 중화반응 공정, Mo를 암모늄몰리브데이트($4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 형태로 침전시키기 위한 결정화반응 공정, 고액 분리를 위한 여과 공정으로 구성되어 있다. 본 연구에서 사용된 폐산은 경기도 안산시 소재 (주)동성산업으로부터 제공받은 것으로, 약 19.1%의 질산과 약 32.6%의 황산의 혼합 수용액(비중: 1.4)이며, 약 100 g/l의 수용성 Mo이 포함되어 있다. 암모니아 가스는 (주)한

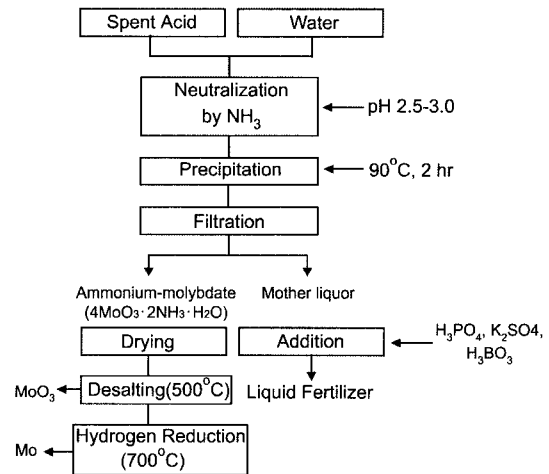


Fig. 2. A flow sheet for Mo recovery from spent acid.

일화학의 액화 암모니아 가스를 기화시켜 정제 없이 사용하였다.

그림 3은 bench 규모의 실험장치로서 10l 용량의 스테인레스강 재질 jacket 반응기와 열매 공급장치, 원심탈수기 및 암모니아 가스 공급장치로 구성되어 있다. 이들 장치는 암모니아 가스의 누출에 대비하여 walk-in 후드 내에 설치하였으며, 반응 후 가스의 처리를 위한 스크러머는 별도의 하우징에 두었다. Pilot 규모의 실험 장치는 경기도 시화 소재 한국생산기술연구원의 500l 용량 G/L jacket 반응기와 기타 설비를 이용하였다.

본 장치를 이용한 중화반응 공정에서는 폐산 원액과 물을 일정 비로 혼합하여 반응기에 장입한 후, 교반을 가하면서 암모니아 가스를 일정한 유량으로 취입하였

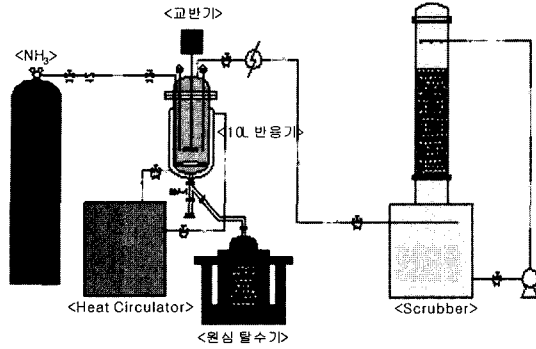


Fig. 3. Bench scale experimental set up for Mo recovery.

다. 암모니아 가스에 의한 폐산의 중화반응은 발열반응이며, 중화반응 과정에서 용액의 온도가 상승하였다. 따라서 반응기내 용액의 온도를 비등점($\sim 110^{\circ}\text{C}$) 이하로 유지하기 위하여 jacket내 냉각수를 이용한 열 제어를 수행하였다. 일정 시간마다 시료를 채취하여 용액의 pH를 확인하였으며, 목표 pH에 도달하면 암모니아가스 취입을 중단하였다.

한편 결정화반응 공정에서는 반응기내 중화 용액을 일정 온도에서 교반시켜 용액으로부터 Mo 염을 석출시키는 공정이다. 따라서 중화 용액의 pH, 폐산 회석비, 결정화반응 온도 등 조업조건에 따른 Mo 염의 석출비율 또는 Mo 회수율을 평가하였다.

시간에 따라 채취된 중화 용액 시료는 채취 즉시 냉각하여 $0.1\ \mu\text{m}$ 의 여과지로 고액 분리시킨 후, 여과액내 Mo 농도를 측정하여 Mo 회수율을 평가하였다. Mo 회수율은 폐산 회석비에 따른 반응기내 용액의 초기 Mo 농도와 중화반응 후 여과 여액내 잔류 Mo 농도의 차이로부터 계산하였으며, 용액내 Mo 농도는 ICP (SPECTRO, Spectro Flame) 분석기를 사용하여 측정하였다. 시간에 따라 채취된 중화 용액은 여과 후에도 Mo 염이 지속적으로 석출되어 잔류 Mo 농도의 분석 오차의 원인이 될 수 있으므로 소량의 황산을 첨가하여 이를 방지하였다.

여과된 Mo 염은 120°C 오븐에서 8~10시간 건조시켜 백색의 분말로 회수하였으며, XRD(Philips Co., PW1730), TGA(ULVAC TA-1500), SEM(Akashi Co., WB-6) 및 입도분석기(Malvern Co., Master Sizer)를 사용하여 특성 분석을 수행하였다. 또한 회수된 $4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 형태의 염은 500°C 에서 가열하여 탈염 처리후, 700°C 에서의 수소 환원시켜 Mo 금속분말을 회수하였다.

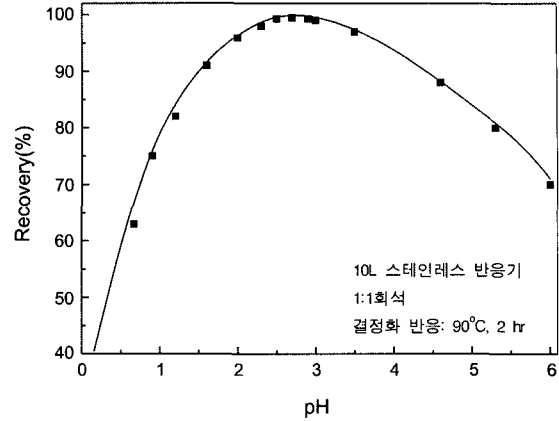


Fig. 4. Variation of Mo recovery with the pH of the spent acid neutralized by NH_3 .

3. 결과 및 고찰

3.1. 암모니아 중화시 용액의 pH에 따른 Mo 회수율

그림 4는 10l 용량의 bench 실험장치를 이용한 폐산의 암모니아 중화반응시 중화 용액의 pH에 따라 Mo 염 석출에 의한 Mo 회수율을 나타낸 것이다. 중화반응 종료 후에는 결정화반응을 위하여 용액의 온도를 90°C 이상으로 유지하면서 2시간 동안 300 rpm으로 교반을 실시하였으며, 석출된 Mo 염은 $1\ \mu\text{m}$ 크기의 여과포가 부착된 원심 탈수기로 여과시켜 회수하였다. Mo 회수율은 중화 용액의 pH가 산성 영역에서 증가할수록 증가하다가 pH 2.5~3.0 사이에서 최대치를 나타내고, 그 이상의 pH에서 다시 감소함을 알 수 있다. 즉 용액 pH 2.5~3.0 범위에서는 99% 이상의 높은 Mo 회수율을 나타내고 있다.

중화 용액의 pH에 따른 석출 Mo 염의 형태에 대한 SEM image를 그림 5에 나타내었다. 용액 pH 2.5~3.0의 조건에서는 각형의 결정 형태 Mo 염이 석출되고 있음을 알 수 있으나, 그 이상의 pH에서는 결정화되었던 Mo 염이 다시 용해되고 있음을 알 수 있다. 이러한 관찰 결과는 그림 4에서 pH의 증가시 Mo 회수율이 다시 감소하는 결과를 설명해 주고 있으며, 중화 용액에 대한 Mo 염의 용해도가 pH 2.5~3.0 범위에서 가장 낮음을 알 수 있다.

그림 6은 암모니아 가스의 취입에 의한 중화 용액의 pH 변화를 폐산과 물의 회석비에 따라 나타낸 것이다. 목표 pH에 도달하기 위한 암모니아 가스 소모량은 폐산의 회석비에 따라 비례적으로 감소하였으며, Mo 회

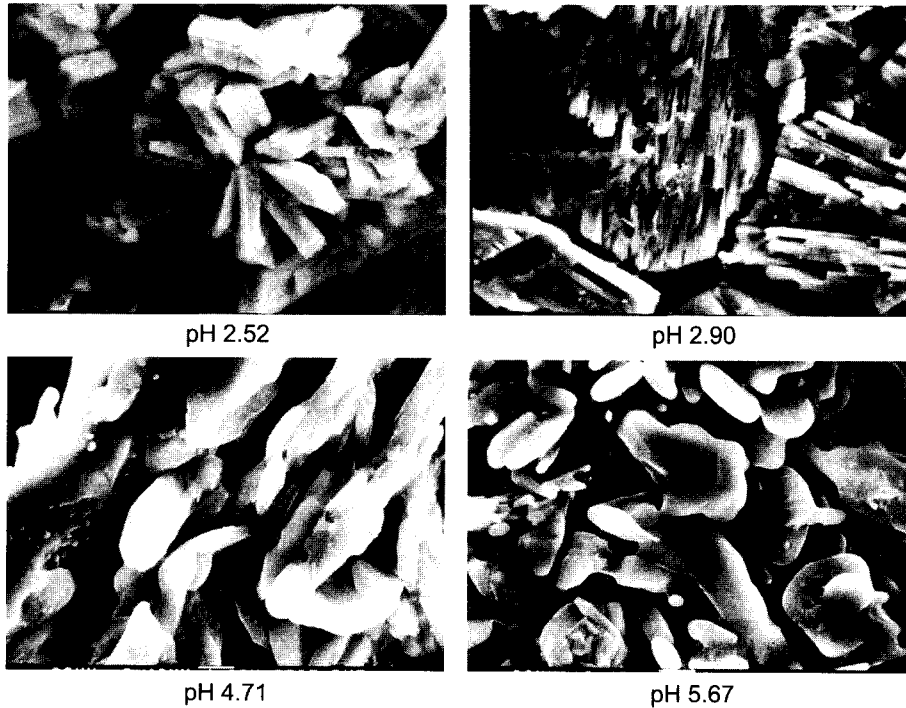


Fig. 5. SEM images of Mo products recovered from spent acid at different pH.

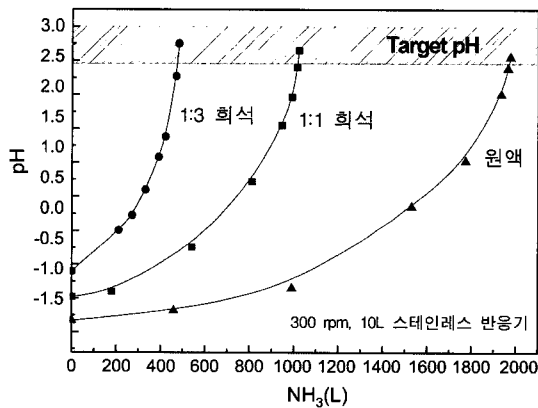


Fig. 6. Variations of the pH of spent acid during NH₃ injection.

수를 위한 최적의 암모니아 가스 원단위는 폐산 원액 1 당 약 330 N/L로 확인되었다. 따라서 폐산을 물로 희석한 경우에도 사용된 폐산 원액의 양을 고려하여 중화를 위한 암모니아 가스 투입량을 산정할 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 결정화반응 조건에 따른 Mo 회수율

앞 절에서 고찰한 바와 같이, 암모니아 중화 용액의

Table 1. Mo recovery ratios obtained by different process parameters.

Experiment	Dilution ratio (Spent Acid: Water)	Temp. (°C)	Time (hr)	Mo recovery (%)
Run 1	1:1	25	2	60.3
Run 2	1:1	25	24	91.3
Run 3	1:1	90	1	95.3
Run 4	1:1	90	2	99.5
Run 5	1:2	90	1	94.1
Run 6	1:2	90	2	97.6
Run 7	1:3	90	1	92.7
Run 8	1:3	90	2	96.7
Run 9	1:0.5	90	2	99.5

pH 2.5~3.0 범위에서는 Mo 염의 용해도가 낮아 높은 Mo 회수율을 기대할 수 있다. 그러나 중화 용액으로부터 Mo 염이 석출되는 결정화 반응의 효율에 미치는 제반 조건의 영향을 조사할 필요가 있다. 표 1은 10 l 용량 bench 실험장치를 이용하여 중화반응시의 폐산 회

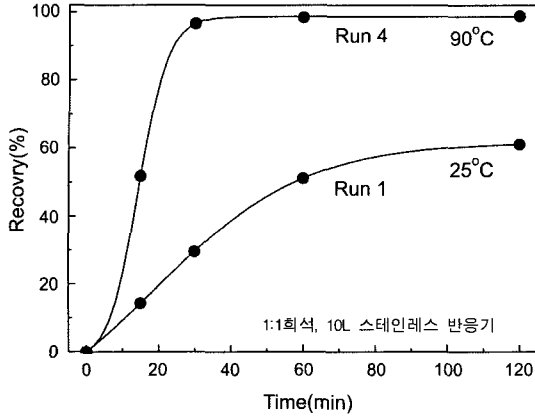


Fig. 7. Mo recovery with time during the precipitation period.

석비, 결정화 반응온도 및 시간에 따른 Mo 회수율을 조사한 결과이다. 본 실험에서 중화반응 종료시의 용액 pH는 2.5~3.0 범위이며, 결정화반응시 300 rpm의 속도로 용액을 교반하였다.

본 실험의 결과를 종합하면, Mo 회수율에 미치는 영향이 가장 큰 인자는 결정화반응의 온도임을 알 수 있다. 그림 7은 표 1의 Run 1과 Run 4의 시간에 따른 Mo 회수율 변화를 나타낸 것이다. 결정화반응시 중화 용액의 온도를 25°C로 낮게 유지한 경우에는 2시간이 경과된 후에도 Mo 회수율이 60% 정도이지만, 90°C에서는 1시간 이내에 95% 이상의 높은 Mo 회수율을 나타내고 2시간 후에는 회수율이 99.5%에 이를 수 있다. 따라서 본 기술의 상용화시 효율적인 Mo 염 회수를 위해서는 결정화반응 공정에서 반응기내 용액의 온도를 90°C 이상으로 유지할 필요가 있음을 확인하였다.

한편 폐산 원액과 물의 희석비에 따른 Mo 회수율의 차이를 표 1의 결과로부터 살펴보면, 희석비가 낮을수록 동일 조건에서 Mo 회수율이 높음을 알 수 있다. 이는 농축된 폐산의 경우 암모니아 중화시 Mo 염의 결정화에 필요한 과포화도가 높기 때문으로 사료된다. 그러나 이러한 잇점으로 인하여 폐산 원액을 원료로 사용하여 암모니아 중화반응을 수행할 경우에는 과도한 발열반응으로 반응기의 열 제어에 한계가 발생하며, 또한 중화반응이 종료되기 이전에 다량의 Mo 염 입자의 슬러지(sludge)가 생성되어 암모니아 가스 주입구가 막히는 등 작업성 악화의 문제점이 발생할 수 있다. 따라서 Mo 회수를 위한 적정 폐산 희석비는 높은 Mo 회수율과 원활한 작업성이 고려되어야 하며, 이를 위해서

Table 2. Comparison of Mo recovery between bench and pilot scale experiments.

10 L bench scale		500 L G/L jacket reactor	
Dilution ratio	Mo recovery (%)	Dilution ratio	Mo recovery (%)
1:3	96.7	1:3	98.3
1:1	99.5	1:1	99.8

는 1:1 또는 1:0.5의 희석비가 바람직하다.

높은 Mo 회수율을 위한 결정화반응 시간은 길수록 유리하지만 상용화를 위한 적정 시간은 2시간 이내이며, 이를 위해서 중화 용액의 온도를 90°C 이상으로 유지할 필요가 있음은 앞서 언급한 바와 같다.

3.3. Pilot 규모 Mo 회수실험 결과

경기도 시화소재 한국생산기술연구원의 500 l 용량 G/L jacket 반응기 및 주변 설비를 이용하여 pilot 규모의 Mo 회수실험을 수행하였다. 반응 조건은 10 l 용량의 bench 규모 실험의 결과를 토대로 설정하였다. 본 실험에서는 반응기 jacket 내 고온 steam을 사용하여 반응기 내 용액의 온도를 90~100°C로 유지하였으며, 중화반응 및 결정화반응시 150 rpm의 속도로 용액을 교반하였다.

표 2에 bench 및 pilot 규모의 반응기를 사용하여 수행한 Mo 회수 실험 결과를 폐산 희석비를 변수로 비교하였다. 암모니아 가스 중화 후 용액의 pH 2.5~3.0 범위에서 2시간 동안 결정화반응을 진행시킨 결과, Mo 회수율은 pilot 규모의 실험에서 더 높게 나타났다. 폐산 희석비에 따른 회수율 경향도 bench 규모의 실험 결과와 유사하게 나타났다. Pilot 규모 실험에서 더 높은 Mo 회수율을 나타내는 이유는 반응기 내 무용 부피의 비율이 상대적으로 작고, Mo 염 생성물의 여과시 손실이 상대적으로 적었던 것으로 판단된다.

한편 암모니아 가스에 의한 중화반응시 반응기로부터 배출되는 가스를 처리하기 위한 스크러버(scrubber)의 수조에 포집된 암모니아의 농도를 분석한 결과 거의 검출이 되지 않았으며, 이로부터 폐산 용액내 취입된 암모니아 가스는 전량 중화반응에 소모되었음을 확인할 수 있었다.

3.4. 회수 Mo 제품의 특성 평가 결과

산/알카리 중화 수용액내 Mo 산화물(MoO₃)이 암모니아와 물과 결합하여 착염을 이루는 형태는 조건에 따

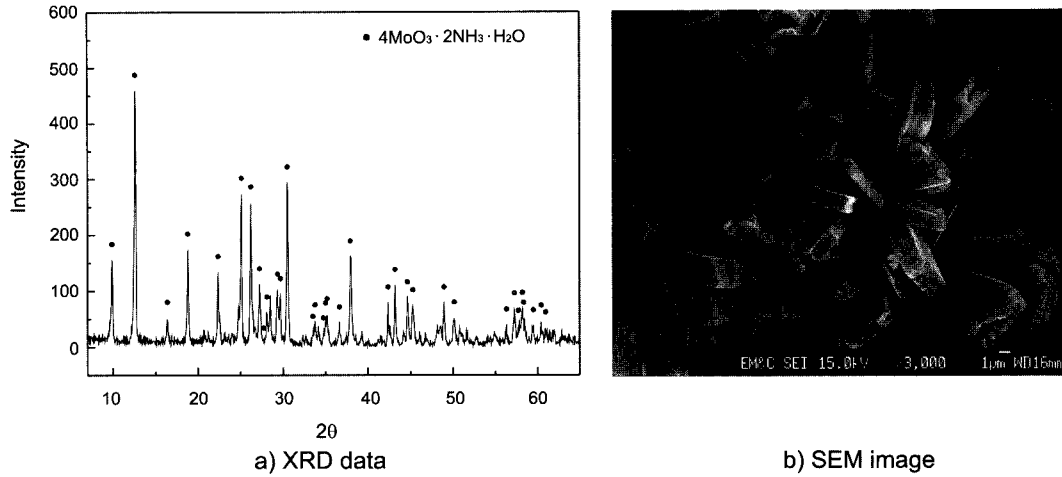


Fig. 8. Identification of Mo product recovered from spent acid.

Table 3. Chemical composition of metallic Mo powder.

Impurity	Fe	Co	Ni	Pb	P	S	W	particle size
Contents	0.0015	tr	tr	tr	0.0005	0.003	0.2	<10 μm

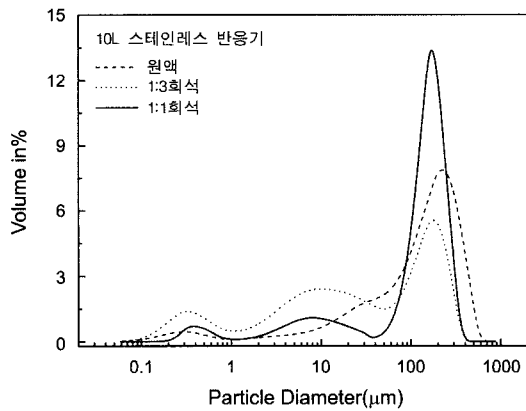


Fig. 9. The particle size distributions of ammonium molybdate powder.

라 여러 가지가 있는 것으로 알려져 있으나,⁶⁾ 본 반응 조건에서는 그림 8a)의 XRD 결과에서 나타난 바와 같이 진량 암모늄테트라몰리브데이트($4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 형태로 얻어짐을 알 수 있다. 중화 용액에서 석출된 Mo 염의 형태는 그림 8b)의 SEM 사진에 나타난 바와 같이 각형의 결정을 이루고 있다.

그림 9는 회수된 Mo 염의 입도 분포를 계산의 회석비 별로 조사한 결과로서, 1:1의 회석비 조건에서 Mo 염의 평균 입도가 약 $\sim 100 \mu\text{m}$ 이고 매우 균일함을 알

수 있다. 그림 10a)는 Mo 염의 TG 분석 결과를 나타낸 것으로, 450°C 이상의 온도에서 가열하면 물과 암모니아가 분해되어 MoO_3 분말을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 그림 10b)는 회수된 Mo 염을 500°C 에서 탈염처리하여 얻은 MoO_3 분말로 평균 $\sim 10 \mu\text{m}$ 의 입도를 나타낸다.

그림 11a)는 MoO_3 분말을 수소 분위기 하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 승온하는 TG 분석실험 결과를 나타낸 것이다. 약 700°C 이상의 온도에서 MoO_3 분말은 진량 Mo 금속분말로 환원되는 것을 알 수 있다. 700°C 에서 수소 환원에 의해 회수된 Mo 금속분말은 그림 11b)의 SEM 사진에 나타난 바와 같이 구형에 가까우며, 입도는 $10 \mu\text{m}$ 이하를 나타내었다. 표 3은 회수된 Mo 금속분말의 성분분석 결과를 나타낸 것으로 99.5% 이상의 순도를 보이고 있다. 따라서 본 연구에서 회수된 Mo 금속분말은 거의 모든 수요에 사용이 가능한 시장성이 큰 제품으로 Mo 회수공정이 상용화될 경우 경제성이 매우 클 것으로 판단된다.

3.5. 중화 여액의 활용 방안

폐산을 암모니아로 중화시켜 폐산 내 함유되어 있는 Mo를 회수하는 것은 자원 재활용 측면에서 매력적이거나, Mo 염의 여과시 발생하는 중화 여액의 처리 방안

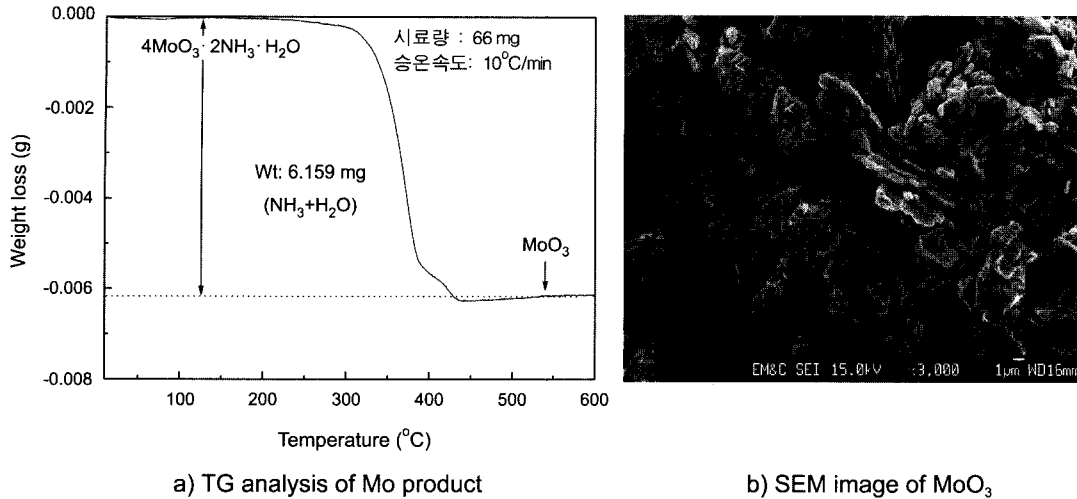


Fig. 10. MoO₃ obtained from the ammonium molybdate.

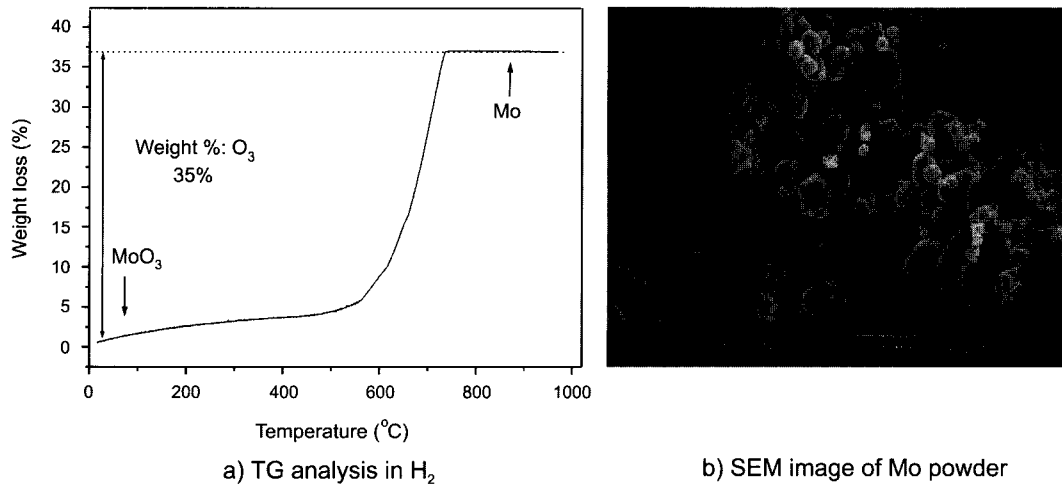


Fig. 11. Metallic Mo obtained by H₂ reduction of MoO₃.

이 전제되어야 한다. 환경부에서 2003년부터 실시하는 배출수내 총질소의 배출기준 강화를 위한 고시¹⁾에 의하면, 전국을 대상으로 1~5 종 전 폐수배출업소에 대하여 총질소 60 mg/l, 총인 8 mg/l,의 폐수 배출허용기준을 적용한다. 따라서 고농도의 질산, 황산과 함께 암모니아가 용해되어 있는 중화 여액의 활용 방안이 검토되어야 한다.

국내 비료공정규격⁷⁾에 의하면, 보통비료로 사용되는 무기질 질소비료로는, 질산과 암모니아를 반응시켜 제조하는 질산 암모늄(질안), 황산과 암모니아를 반응시켜 제조하는 황산 암모늄(유안) 등이 있으며, 수용액내 무

기질 3대 요소성분인 총질소(N), 수용성인산 및 수용성 가리 중 2종 이상의 합계량이 10 중량% 이상이며, Mo, Fe, Ca, Mg, B등 수용성 금속이온 중 2 가지 이상이 소량 존재하고, 황청산화물, 비소 등 유해성분이 낮으면, 업면시비용으로 사용되는 제4종 복합비료의 제조가 가능한 것으로 알려져 있다.

표 4에 제4종 복합비료에 대한 비료공정규격과 1:0.5의 폐산 회석비 조합(표 1의 Run 9)에서 발생된 중화 여액의 성분을 나타내고, 여액을 활용하여 복합비료를 제조하는 방안을 제시하였다. 중화 여액 내에는 약 9.1 중량%의 전질소를 함유하고 있어, 수용성 인산 또는 수

Table 4. Specifications of liquid fertilizer and mother liquor.

구 분	제 4 중 복합비료 *	중화여액 성분	비료화 방안
비료의 3 대원소	질소전량, 수용성 인산, 수용성 가리 중 2 성분 합계 10% 이상	질소전량: 91% SO ₄ ²⁻ : 30%	수용성인산 또는 수용성가리 1% 첨가
보증성분 (2 개성분)	수용성 Mo: 0.0005% 이상 수용성 Ca: 1.0% 이상 수용성 고토: 1.0% 이상 수용성 아연: 0.05% 이상 수용성 붕소: 0.05% 이상	수용성 Mo: 0.01%	수용성 붕소 0.05% 첨가
유해 성분 (3 대원소 1% 당)	황청산화물: 0.005% 이하 비 소: 0.004% 이하 아질산: 0.02% 이하 뷰렛태질소: 0.01% 이하 설파민산: 0.05% 이하	불검출	

*비료 공정 규격: 농업진흥청 고시 제2000-20호(2001. 1. 4)

용성 가리를 1 중량% 이상 첨가하고, 수용성 붕소를 0.05% 이상 첨가하면, 제4중 복합비료의 무기질 요소성분 및 보증성분을 만족시킬 수 있음을 알 수 있다. 특히 여액 내에는 비료공정규격에 고시된 유해성분이 전혀 검출되지 않아 무기질 복합비료의 원료로 사용되기에 매우 적합함을 알 수 있다.

한편 1:1의 회석비 조업에서도 중화 여액 내 약 6.3 중량%의 전질소를 함유하고 있어, 비교적 쉽게 복합비료를 제조할 수 있다. 그러나 그 이상의 회석비에서는 물의 첨가량이 많아지게 되어 중화 여액내 총질소의 함량이 감소되어 복합비료의 원료로서 사용하기 어려운 문제점이 있다. 따라서 중화 여액의 비료화와 앞서 고찰한 Mo 염의 최적 회수율을 동시에 만족시키기 위해서는 Mo 회수 조업에서 폐산과 물의 적정 회석비는 1:1 또는 1:0.5라 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 암모니아 가스를 폐산 내에 취입하여 용해된 Mo를 Mo 염의 형태로 침전 회수하는 기술을 개발하였다. 10 l bench 장치 및 500 l pilot 규모의 jacket 반응기를 활용하여 다양한 공정변수들이 Mo 회수율 및 제품의 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, scale-up을 위한 최적 회수조건을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폐산내 암모니아 가스의 중화 반응시 용액의 pH가 2.5~3.0 범위에서 99%이상의 높은 Mo 회수율을

나타낸다.

2. Mo 염의 최적 결정화반응 조건은 90°C 이상의 온도에서 2 시간 교반을 실시하는 것으로 중화용액 내 Mo는 암모늄테트라몰리브레이트(4MoO₃ · 2NH₃ · H₂O)로 99.5% 이상 결정화되었다.

3. 폐산내 암모니아 가스의 반응 효율은 거의 100%이며, 중화 용액의 목표 pH에 도달하기 위한 암모니아 가스의 원단위는 폐산 원액 기준 약 330 N/// 이다.

4. 500 l G/L jacket 반응기의 pilot 규모의 Mo 회수실험을 수행한 결과, 폐산 중화에 소모되는 암모니아 가스의 양은 동일한 회석비의 실험을 비교했을 때, 거의 scale-up 비율만큼 늘어나는 것을 확인하였으며, 10 l bench 장치보다 높은 Mo 회수율을 나타내었다.

5. 회수된 Mo 염은 500°C에서 탈염처리시 MoO₃ 분말을 제조할 수 있으며, 이를 다시 700°C에서 수소 환원시키면 순도 99.5% 이상의 Mo 금속분말을 제조할 수 있었다.

6. 폐산의 중화 반응후 발생한 중화 여액은 높은 총질소 함량으로 간단하고 경제적인 방법에 의해 제4중 액상 복합비료의 제조가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 산업폐기물재활용기술개발사업단에서 시행하는 21세기 프론티어 연구사업의 일환으로 연구개발한 결과로서 연구비(과제코드 : C-B-4)를 지원해 준 과기부와 본 과제수행에 도움을 주신 사업단 관계자들에게 감사 드립니다.

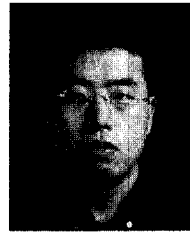
참고문헌

1. 환경부 고시 제95-143호 (1995. 12. 26).
2. A. D. Kulkarni: Recovery of Molybdenum from "Spent-Acid", Metallurgical Transactions B, 7B, 115-118, (1976).
3. A. D. Kulkarni: U. S. Patent 3.963.823 (1976).
4. H. R. Heytmeijer: U. S. Patent 4,307,065 (1981).
5. H. R. Heytmeijer: U. S. Patent 4,382,069 (1983).
6. C. J. Hallada: "Phase Diagram of the NH₃-MoO₃-H₂O System", Journal of Less-Common Metals, 36, 103-110, (1974).
7. 농업진흥청 고시 제2000-20호(2001. 1. 4).



車 雨 烈

- 2001년 한양대학교 금속재료공학과 학사
- 2003년 한양대학교 금속재료공학과 석사 졸업



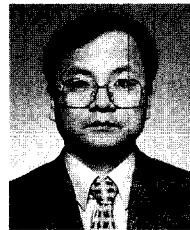
太 舜 載

- 2002년 부경대학교 금속공학과 석사
- 현재 한양대학교 금속재료공학과 대학원 재학



劉 辰 泰

- 2002년 한양대학교 금속재료공학과 학사
- 현재 한양대학교 금속재료공학과 대학원 재학



朴 隆 皓

- 1978년 서울대학교 화학공학과 학사
- 1982년 서울대학교 화학공학과 석사
- 1991년 미국 루이지애나 주립대학교 화학공학과 박사
- 현재 한양대학교 화학공학과 교수



朴 鍾 震

- 1981년 한양대학교 금속공학과 학사
- 1983년 미국 Michigan 대학교 금속공학 석사
- 1987년 미국 Carnegie Mellon 대학교 금속공학 박사
- 현재 한양대학교 금속재료공학과 교수