

## 과산화수소를 이용한 철(Fe)선 용해반응에 따른 청정기술 개발에 관한 연구

김재우  
경원전문대학 환경공학과

### A clean technology development using the iron(Fe) dissolution reaction with hydrogen peroxide

Jae-Woo Kim

*Department of Environmental Engineering, Kyungwon Junior College*

#### Abstract

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

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

The results were as follows :

I. Hydrogen peroxide dissolution method used hydrochloric acid as the catalyst.

1. In the dissolution of iron wire(1.668 g), the condition of reaction was  $H_2O_2$ (30 ml), HCl(20 ml) and  $H_2O$ (200 ml) ; time of the reaction was 18 min., P.W.(Piece weight) was 7.75 mg, and C.R. was 2.34  $\Omega$ .

2. In the dissolution of iron wire(1.529 g), the condition of reaction was  $H_2O_2$ (30 ml), HCl(20 ml) and  $H_2O$ (200 ml) ; time of the reaction was 21 min., P.W.(Piece weight) was 7.73 mg, and C.R. was 2.35  $\Omega$ .

II. Hydrogen peroxide dissolution method used sulfuric acid as the catalyst.

1. In the dissolution of iron wire(0.834 g), the condition of reaction was  $H_2O$ (65 ml),  $H_2SO_4$ (5 ml) and  $H_2O_2$ (5 ml) ; time of the reaction was 5 min. 30 sec, P.W.(Piece weight) was 7.74 mg, and C.R. was 2.33  $\Omega$ .

2. In the dissolution of iron wire(1.112 g), the condition of reaction was  $H_2O$ (65 ml),  $H_2SO_4$ (5 ml) and  $H_2O_2$ (5 ml) ; time of the reaction was 4 min. 30 sec, P.W.(Piece weight) was 7.75 mg, and C.R. was 2.33  $\Omega$ .

III. Hydrogen peroxide dissolution method used hydrochloric acid and sulfuric acid as the catalyst confirmed a clean technology, because there were not occurred a pollutant discharged in the existing method.

## I. 서 론

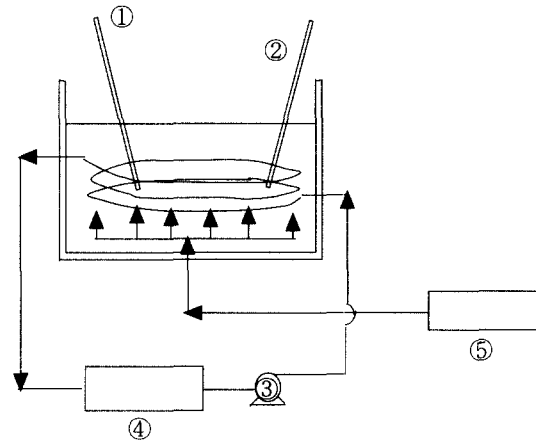
빛을 만들어 내는 소재로써 이용되는 텅스텐선(Tungsten wire)은 텅스텐선의 저항값에 따라 빛의 강약을 조절할 수 있다. 이러한 텅스텐선을 보다 좁은 공간에서 길이가 길게 존재하기 위하여 텅스텐선을 코일형으로 만든다. 또한 코일형으로 만들기 위하여 중심지지대로 값이 저렴한 철선(iron wire)을 이용한다. 그러나 광원소재로 이용할 수 있는 코일형 텅스텐선은 중심지지대로 이용한 철선을 제거하여야 한다. 현재까지 이러한 철선을 제거하기 위하여 질산, 염산, 황산을 혼합한 혼산을 이용하고, 후처리로 염산을 가열하면서 잔량의 철선을 용해하여 제거하였다. 이러한 공정은 여러 가지 문제점이 있다. 첫 번째 혼산 및 염산을 가열하면서 철선을 용해하기 때문에 인체에 해로운 증기가 발생하며, 이는 작업자 건강에 직접적으로 악 영향을 준다. 두 번째 대기오염물질이 발생하여 이에 따른 처리시설이 필요하며, 세 번째 혼산을 사용했기 때문에 이에 따른 수질오염물질이 발생한다. 따라서 본 연구에서는 이러한 많은 문제점이 있는 공정을 개선하기 위하여, 청정기술을 이용하여 용해할 수 있는 방법을 제시하였으며, 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 이를 평가 및 판단하였다.

## II. 실험

### 2-1. 실험장치

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

### 2-2. 실험조건



1. Thermometer
2. pH meter
3. Cycling pump
4. Heating and Cooling equipment
5. Air compressor

Fig. 1. Schematic diagram of molybdenum dissolution system.

본 연구에서 사용한 시료는 공업용 과산화수소( $H_2O_2$ : 35%), 초순수( $H_2O$ )와 황산( $H_2SO_4$ )을 촉매로 사용하였으며, 중심지지대로 사용한 철선을 용해시킬 때 발열반응을 억제하기 위하여 온도조절이 가능한 냉각장치를 설치하였고, 반응기 내 완전혼합을 위하여 공기를 투입할 수 있는 공기투입장치를 설치하여 이곳에서 용해실험을 하였다.

광명소재인 필라멘트를 생산하기 위하여 텅스텐선을 코일형으로 형성시키데 코일형공정에서 1차 코일형시료(중심지지대로 사용한 철선위에 1차로 코일형 텅스텐선), 2차 코일형시료(1차 코일형 텅스텐선을 다시 보다 굵은 철선 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 중심지지대로 사용한 철선을 용해할 때 필라멘트선인 텅스텐선이 손실이 없도록 하는데 본 연구에 중점을 두었다.

### 2-3. 실험분석방법

중심지지대로 사용한 철선을 용해한 후 코일형

텅스텐선의 손실량이 없는가를 알아보기 위하여 필라멘트의 저항값(OHMS)을 Mermimeter(HC-260 TR)를 사용하여 측정하였으며, 필라멘트의 무게를 알아보기 위하여 Balance(LIBROR AEG-200)를 사용하였다. 또한 용해 실험을 한 후 배출되는 공정수를 회수하여 이를 폴리브텐선을 용해하는데 이용할 수 있는 황산 제2철( $Fe_2(SO_4)_3$ )로 사용할 수 있도록 회수하고, 이를 실험하였다.

### III. 실험 결과

#### 1. 기존의 방법을 이용한 철선용해반응

광원소재로 이용되는 필라멘트를 생성하기 위하여 코일형 텅스텐선을 만들어야 경제적이다. 이를 위한 기존의 방법은 텅스텐선을 코일형으로 만들기 위한 중심지지대로 저렴한 철선을 이용한다. 공정 중 코일형으로 만든 텅스텐선(철선과 텅스텐선)에서 텅스텐선은 용해하지 않고 철선만 용해할 수 있는 선택적인 용해반응은 다음과 같이 크게 두 단계로 나눌 수 있다.

첫 번째 단계로 시료량(철선을 중심지지대로 이용하여 텅스텐선을 코일형으로 감은상태) 80 g(순수철선 : 58.7 g)을 혼산(황산( $H_2SO_4$ ) : 질산( $HNO_3$ ) : 물( $H_2O$ )  $\Rightarrow$  20 : 30 : 50) 2,000 ml 용액 속에서 5분 동안 반응을 시키면 잔류 심선이 약간 존재한 상태로 반응이 끝나고, 이를 두 번째 단계로서 첫 번째 단계에서 반응한 시료를 80 g을 취하여 염산(HCl) 2,000 ml를 100°C 이상으로 30분간 끓인다. 이런 작업이 끝나면 이를 초음파를 이용하여 20분간 세척을 한 후 변색된 시료를 본래의 텅스텐상태로 만들기 위하여 시료 80 g을 수산화칼륨(KOH)용액 40 l속에 넣고 30분간 끓인다. 이를 또 다시 초음파를 이용하여 20분간 세척을 한다.

#### 2. 염산을 촉매로 이용한 철선용해반응

Fig. 2는 광원소재인 필라멘트를 생산할 때 중심지지대로 사용한 철선을 제거하기 위하여 촉매인 염산(HCl)과 과산화수소( $H_2O_2$ )의 양을 적당히 혼

합한 상태에서 순수한 물의 양에 대한 반응종료시간과 시료 한 개의 무게(P.W.)와 시료의 저항값(C.R)을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 촉매인 염산과 과산화수소의 양이 일정한 상태에서 순수량이 증가할수록 반응시간이 길어짐을 알 수 있었으며, 이에 대한 순수물량이 20, 30, 40, 50, 60 ml에서 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.59, 7.69, 7.65, 7.60, 7.55 mg이었으며, 저항값(C.R)은 2.49, 2.39, 2.41, 2.45, 2.52  $\Omega$ 으로 나타냈었다. 따라서 상품화시킬 수 있는 시료 한 개의 무게(P.W.)는  $7.8 \pm 0.19$  mg이고, 저항값(C.R)은  $2.38 \pm 0.06$   $\Omega$  이므로, 순수의 양은 30, 40 ml일 때가 최적이라고 사료되나 반응시간을 고려한다면 순수의 양이 30 ml일 때가 가장 경제적인 것으로 사료된다.

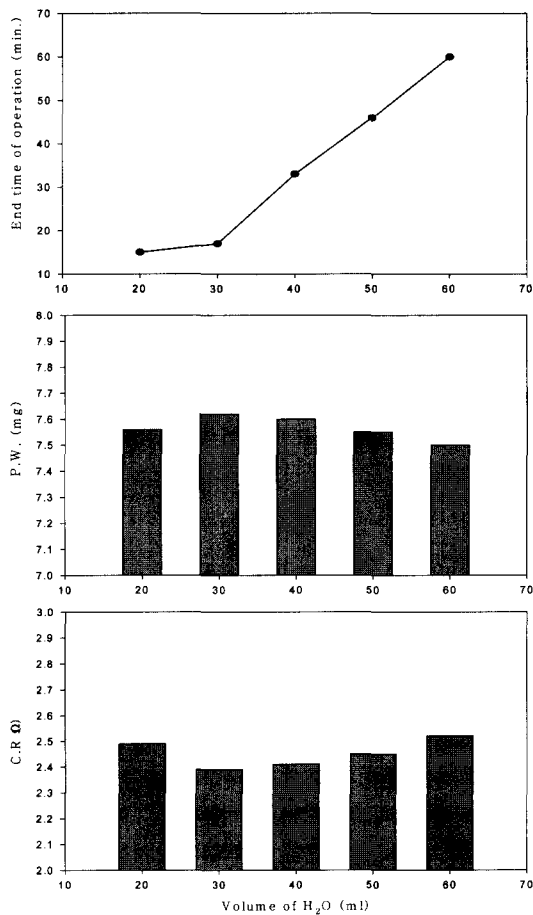


Fig. 2. End time of operation & P.W. vs. volume of H<sub>2</sub>O at the HCl : 4 ml and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5 ml.

Fig. 3은 Fig. 2에서 순수를 30 ml 취할 때가 가장 경제적이라고 판단하고, 순수의 량, 촉매인 염산의 량을 일정하게 하고, 1.529 g(55 EA), 1.668 g(60 EA)의 시료를 용해할 때 반응시간에 대한 온도변화를 나타낸 것과 1.668 g(60 EA)의 시료를 용해할 때, 과산화수소의 량이 30, 35 ml로 하였을 때 실험한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 순수를 30 ml 취하고, 1.529 g(55 EA)의 시료를 용해할 때, 용해반응이 정상상태에 도달하는 시간이 21분이며, 시료 한 개의 무게(P.W)는 7.73 mg이고, 저항값(C.R)은 2.35 Ω이었다. 또한, 순수의 량이 30 ml이고, 1.668 g(60 EA)

의 시료를 용해할 때 용해반응이 정상상태에 도달하는 시간이 18분이며, 시료 한 개의 무게(P.W)는 7.75 mg이고, 저항값(C.R)은 2.34 Ω이었다. 그리고 순수의 량이 35 ml이며, 1.668 g(60 EA)의 시료를 용해할 때, 용해반응이 정상상태에 도달하는 시간이 21분이었으며, 시료의 무게(P.W)는 7.63 mg이고, 저항값(C.R)은 2.42 Ω이었다. 따라서 Fig. 3에서는 순수의 량이 30 ml이며, 1.668 g(60 EA)의 시료를 취하여 용해할 때, 용해반응 소요시간이 가장 짧았으며, 시료 한 개의 무게(P.W)와 저항값(C.R)이 생산규격에 적합함을 알 수 있었다.

### 3. 황산을 촉매로 이용한 철선용해반응

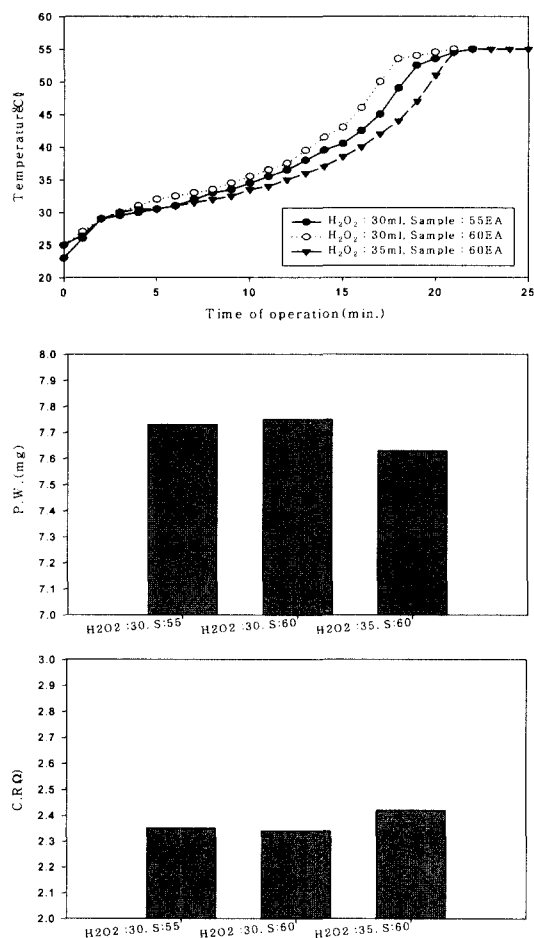


Fig. 3. Temperature vs. time of operation, and P.W. & C.R. vs. Volume of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & sample at the H<sub>2</sub>O : 200 ml and HCl : 20 ml.

Fig. 4는 광원소재인 필라멘트를 생산할 때 중심 지지대로 사용한 철선을 제거하기 위하여 촉매인 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 5 ml를 취하고 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 5ml를 취하여 적당히 혼합한 후 순수량의 변화에 대한 용해반응시간과 온도와의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 촉매인 황산과 과산화수소량이 일정한 상태에서 순수가 40 ml일 때 반응이 시작한 후 2분이 경과한 후 54℃를 유지하면서 4분 후 반응이 완료되었다. 순수가 45 ml일 때 반응이 시작한 후 2분 30초가 경과한 후 52℃를 유지하면서 4분 40초 후 반응이 완료되었다. 순수가 50 ml일 때 반응이 시작한 후 3분이 경과한 후 48℃를 유지하면서 5분 후 반응이 완료되었다. 순수가 55 ml일 때 반응이 시작한 후 3분 30초가 경과한 후 44℃를 유지하면서 5분 30초 후 반응이 완료되었다. 순수가 60 ml일 때 반응이 시작한 후 4분 30초가 경과한 후 42℃를 유지하면서 6분 후 반응이 완료되었다. 순수가 65 ml일 때 반응이 시작한 후 5분이 경과한 후 42℃를 유지하면서 6분 30초 후 반응이 완료되었다. 순수가 70 ml일 때 반응이 시작한 후 5분이 경과한 후 38℃를 유지하면서 7분 30초 후 반응이 완료되었다.

Fig. 5는 순수의 량에 대한 반응종료시간과 용해반응 후 시료 한 개의 무게(P.W.)와 저항값(C.R)값을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 나타낸 것과 같이 촉매인 황산과 과산화수소량을 일정한 상태에서 순수량이 증가할수록 반응시간은 길어짐을 알 수

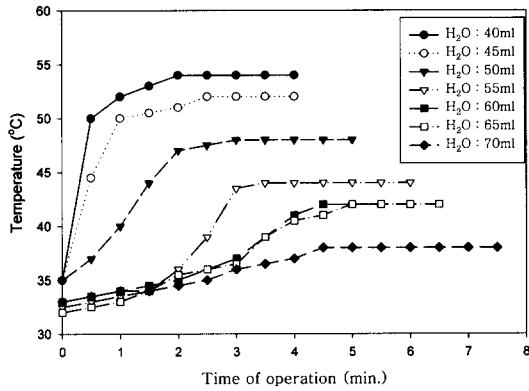


Fig. 4. Temperature vs. time of operation at the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5 ml and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5 ml.

있으며, 이에 대한 순수량이 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 ml에서 용해반응이 종료된 후 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.72, 7.46, 7.52, 7.65, 7.72, 7.74, 7.84 mg이었으며, 시료의 저항값(C.R)은 2.59, 2.54, 2.51, 2.41, 2.37, 2.35, 2.33 Ω으로 나타내었다. 따라서 상용화 시킬 수 있는 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.8±0.19 mg이고, 시료의 저항값(C.R)은 2.38±0.06 Ω이므로 순수량은 55, 60, 65 ml일 때가 최적의 조건이라고 사료되나 상품의 안정성을 고려한다면 순수량이 60, 65 ml일 때가 가장 경제적인 것으로 사료된다.

Fig. 6은 Fig. 5에서 얻은 결과를 바탕으로 순수 60 ml, 촉매인 황산 5 ml, 과산화수소 5 ml로 일정한 상태에서 Sample(철선과 텅스텐선)을 0.556 g(20 EA), 0.834 g(30 EA), 1.112 g(40 EA), 1.390 g(50 EA)을 용해시킬 때 반응종료시간과 용해 후 시료 한 개의 무게(P.W.)와 시료의 저항값(C.R)을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 나타낸 것과 같이 Sample을 0.556 g(20 EA), 0.834 g(30 EA), 1.112 g(40 EA), 1.390 g(50 EA)을 용해시킬 때, 용해반응의 종료시간은 6분, 5분 30초, 4분 30초, 4분이 소요되었으며, 이때 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.72, 7.73, 7.75, 7.83 mg이었으며, 시료의 저항값(C.R)은 2.35, 2.34, 2.33, 2.30 Ω이었다. 따라서 Fig. 6에서 나타낸 것과 같이 1.390 g(50 EA)의 시료를 용해할 때, 텅스텐선의 손실이 거의 없어, 가장 양호하다고 판단할 수 있으나, 중심지지대로 사

용한 철선이 5%이상이 남아 있어 상용화 작업으로 선택할 수 없으며, 나머지 시험방법 중 0.824 g(30 EA), 1.112 g(40 EA)의 시료를 용해하는 것이 제품 검사 결과로써 안정하다고 사료된다.

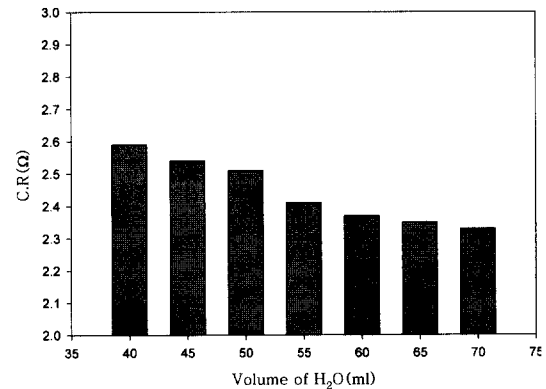
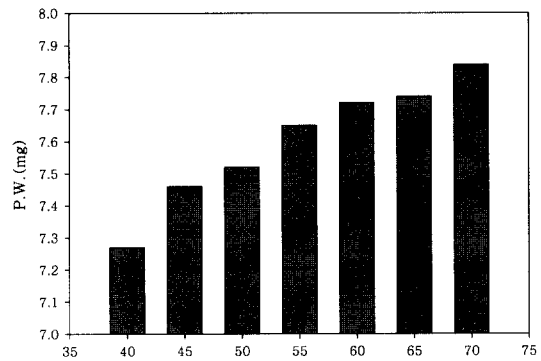
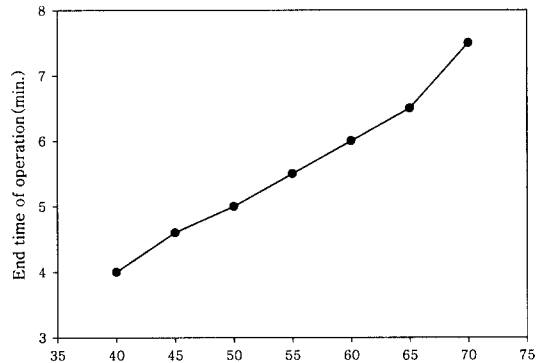


Fig. 5. End time of operation & P.W. vs. volume of H<sub>2</sub>O at the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5 ml and Sample : 20 EA.

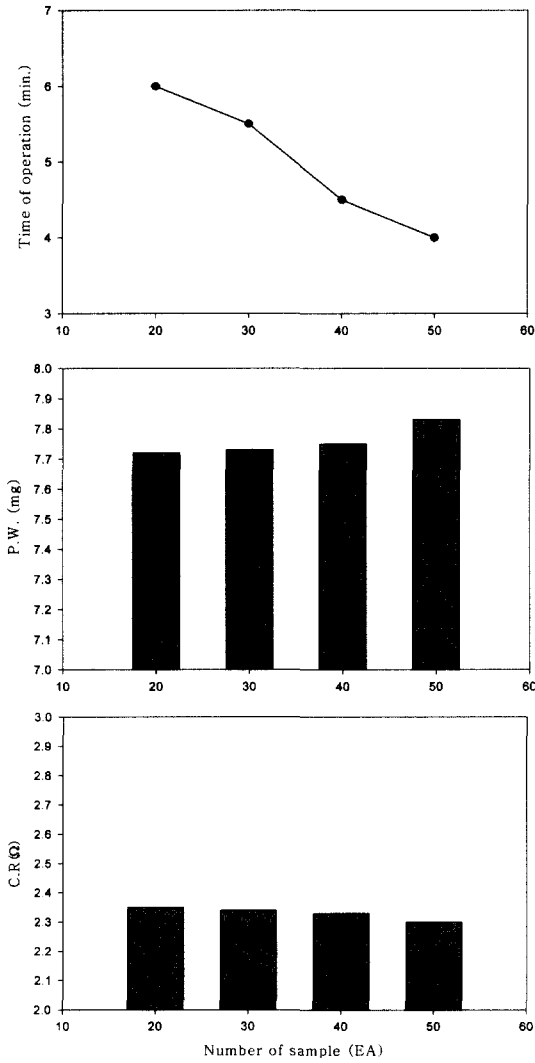


Fig. 6. End time of operation & P.W. vs. number of sample at the H<sub>2</sub>O : 60 ml, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5 ml and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5 ml.

Fig. 7은 Fig. 5에서 얻은 결과를 바탕으로 순수 65 ml, 촉매인 황산 5 ml, 과산화수소 5 ml로 일정한 상태에서 Sample(철선과 텅스텐선)을 20, 30, 40, 50 개를 용해시킬 때 반응종료시간과 용해 후 시료 한 개의 무게(P.W.)와 시료의 저항값(C.R.)을 나타낸 것이다. Fig. 7에서 나타낸 것과 같이 Sample을 0.556 g(20 EA), 0.834 g(30 EA), 1.112 g(40 EA), 1.390 g(50 EA)을 용해시킬 때, 용해반응의 종료시간은 6분 30초, 5분 30초, 4분 30초, 4

분이 소요되었으며, 이때 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.74, 7.74, 7.76, 7.84 mg이었으며, 시료의 저항값(C.R.)은 2.33, 2.33, 2.32, 2.29 Ω이었다. 따라서 Fig. 7에서 나타낸 것과 같이 1.390 g(50 EA)의 시료를 용해할 때가 텅스텐선의 손실이 거의 없어, 가장 양호하다고 판단할 수 있으나, 중심지지대로 사용한 철선이 8%이상이 남아 있어, 상용화 작업으로 선택할 수 없으며, 나머지 시험방법 중 0.834 g(30 EA), 1.112 g(40 EA)의 시료를 용해하는 것이 제품 검사 결과로써 안정하다고 사료된다.

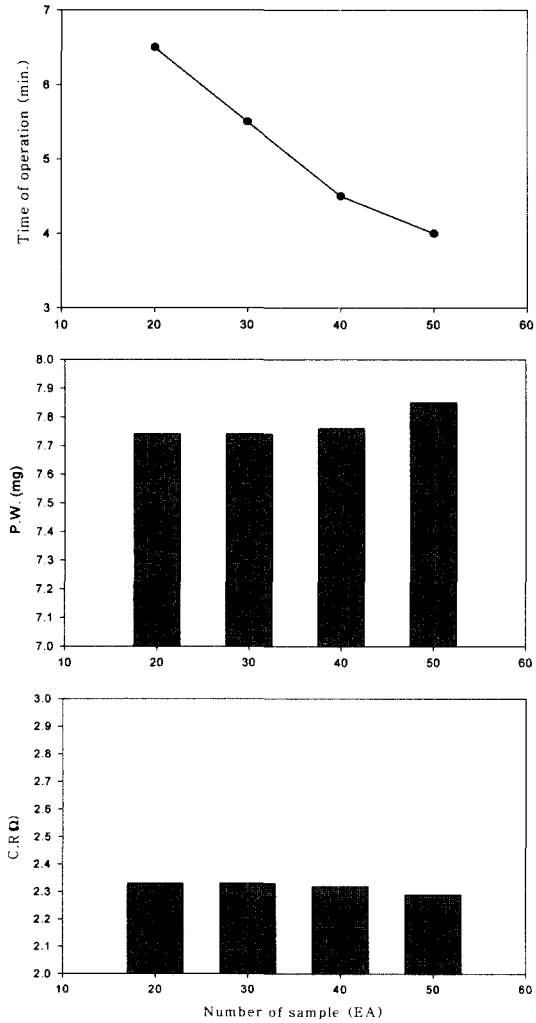


Fig. 7. End time of operation & P.W. vs. number of sample at the H<sub>2</sub>O : 65 ml, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5 ml and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5 ml.

## IV. 결 론

광명소재로 사용할 수 있는 필라멘트를 생산하기 위하여 코일형 텅스텐선을 제조하여야 하는데 이때 중심지지대로 사용된 철선을 용해시키는 작업으로 청정기술인 촉매(염산)를 사용한 과산화수소 용해법과 촉매(황산)를 사용한 과산화수소 용해법을 이용하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 염산을 촉매로 이용한 과산화수소 용해방법
  - (1) 30 ml의 순수에, 1.668 g(60 EA)의 시료를 용해할 때 용해반응시간은 18분 소요되었으며, 용해 후 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.75 mg이었으며, 시료의 저항값(C.R)은 2.34 Ω이었다.
  - (2) 30 ml의 순수에, 1.529 g(50 EA)의 시료를 용해할 때 용해반응시간은 21분 소요되었으며, 용해 후 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.73 mg이었으며, 시료의 저항값(C.R)은 2.35 Ω이었다.
2. 황산을 촉매로 이용한 과산화수소 용해방법
  - (1) 65 ml의 순수에, 0.834 g(30 EA)의 시료를 용해할 때 용해반응시간은 5분 30초 소요되었으며, 용해 후 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.74 mg이었으며, 시료의 저항값(C.R)은 2.33 Ω이었다.
  - (2) 65 ml의 순수에, 1.112 g(40 EA)의 시료를 용해할 때 용해반응시간은 4분 30초 소요되었으며, 용해 후 시료 한 개의 무게(P.W.)는 7.75 mg이었으며, 시료의 저항값(C.R)은 2.33 Ω이었다.
3. 염산을 촉매로 이용한 과산화수소 용해방법과 황산을 촉매로 이용한 과산화수소 용해방법, 모두는 기존의 방법에서 배출되는 오염물질이 배출되지 않는 청정기술임을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

1. Glaze, W. H., Kang, J. W. and D.H. Chapin :

The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone Sc. & Engrg., Vol 9, 335, 1987.

2. Glaze, W. H. and J. W. Kang : Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semi-batch Reactor, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol 28, 1989.
3. Glaze, W. H. and J. W. Kang : Chemical Models of Advanced Oxidation Processes, Proceedings of Symposium on Advanced Oxidation Processes, Toronto, Canada, June 4-5, 1990.
4. Glaze, W. H., Kang, J. W. and S.S. Zigler : Treatment of Hazardous Waste Chemicals Using Advanced Oxidation Processes, 10th Ozone World Congress, Monaco, March 19-21, 1991.
5. Kang, J. W. and J. B. Kim : The Formation of Assimilable Organic (AOC) in Nokdong River Water in Korea and the Determination of AOC with Acinetobacter calcoactcus, 11th Ozone World Congress, San Francisco, August 29, September 3, 1993.
6. Staehelin, J and J. Hoigne : Decomposition of Ozone in Water : Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, Envir. Sci & Technol., Vol. 16, 676, 1982.
7. Masschelein W., M. Denis and R. Ledent : Spectrophotometric Determination of Residual Hydrogen Peroxide, Water & Sewage Works, p. 69-72, August, 1977.
8. Joseph J. Pignetello, "Dark and Photoassisted Fe<sup>+3</sup>-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide", ES & T. Vol. 26, No. 5. pp. 944-951, 1992.