

금속표면 피복물질의 분해처리에 관한 연구

이철규* · 김문찬
청주대학교 환경공학과
(2004. 9. 30. 접수, 2005. 1. 25 승인)

A study of dissolving treatment of covered material on metal surface

Cheal-Gyu Lee* and Moon-Chan Kim

Department of environmental engineering, Chongju University, Chongju 360-764, Korea
(Received Sep. 30, 2004, Accepted Jan. 25, 2005)

요 약 : 본 연구에서는 황산을 이용하여 페에나멜동선에서 에나멜의 효과적인 제거와 실험온도 80 °C 상에서 과산화수소와 질산을 사용하여 유기물질의 분해에 대하여 연구하였다.

무균조에 에나멜동선과 황산을 넣고 과산화수소, 질산을 첨가하였다. 동선의 표면 에나멜은 90% 황산에 분해되었으며, 이 용액은 35% 과산화수소 또는 60% HNO₃ 에 분해되었다. 과산화수소에서 과산화수소 황산의 H₂O와 의 비는 적어도 8.8 : 1.0 이었다. 초기에 황산농도에서의 분해는 15 분내에 이루어졌으며 박리시간은 약 2 시간 이었다. 반응조내에서 과산화수소와 질산농도는 상대적으로 낮지만 에나멜 물질을 제거하기에는 충분한 양이었다. 동선에 피복된 에나멜 물질을 제거하는 것은 황산에 의한 탈수반응과 H₂O₂와 HNO₃에 의한 산화분해반응에 있다.

Abstract : This study reports on the efficiency of cleaning enameled magnet wire using a sulfuric acid H₂SO₄ and removal of dissolved organic material using hydrogen peroxide H₂O₂ and nitric acid HNO₃ at 80 °C. The method involves the addition of pure H₂SO₄ and H₂O₂ or HNO₃. Layers of enameled organic material were dissolved by 90% H₂SO₄ and the solution was maintained as 35% H₂O₂ or 60% HNO₃. H₂O₂ content in aqueous H₂O₂ was maintained as 8.8 : 1.0. An initial concentration of H₂SO₄ in dissolution conditions was accomplished within 15 min, with a stripping time of about 2 h. The concentrations of H₂O₂ and HNO₃ in the processing bath were relatively low, but sufficient enough to produce an effective amount of power in the bath for the removal of the enamel material. The cleaning effect of enameled organic material involves the dehydration by H₂SO₄ and the oxidation by H₂O₂ or HNO₃.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)43-229-8572 Fax : +82+(0)43-229-8569
E-mail : cglee@cju.ac.kr

Key words : enameled magnet wire, H₂SO₄, H₂O₂, HNO₃

1. 서 론

동동재나 페에나멜선으로부터 Cu-rod를 생산하는 대부분 업체들은 현재 페에나멜선에서 에나멜을 제거하지 않고 반사소에 투입하여 소각 후 Cu-rod를 생산하고 있다. 이 경우 매연이 많이 발생하고 악취가 심하여 환경오염은 물론 작업장의 환경에도 악영향을 끼치고 있어 Cu와 에나멜의 분리공정 개선이 필요하다.

에나멜와이어란 동선이나 알루미늄선에 전기적 단락(short)을 방지하기 위하여 얇은 절연층을 도장한 것을 말한다.¹ 기능이나 용도에 따라 여러 명칭을 사용하고 있으나 전기 system의 기능상으로는 magnet wire로, 사용방법상으로는 winding wire, 재료나 제조 방법으로 나타내면 enamel wire, enameled wire로 혼용하여 쓰고 있다.² 대표적인 에나멜와이어의 종류에는 PVF (polyvinyl formal enamelled wire), UEW (polyurethane enamelled wire), PEW (polyester enamelled wire), AIW (polyamide-imide enamelled Wire) 등이 있으며, 최초의 에나멜 동선으로 현재도 사용하고 있는 PVF 에나멜와이어는 vinyl-acetal, vinyl-alcohol, vinyl-acetate 등이 페놀수지에 의한 3차원 가교결합체로 구성되어 있다. UEW는 도체의 납 땀이 가능하므로 가전제품 가공 분야의 경제성을 부여하여 많이 활용되고 있다. PEW는 현재 가장 범용적으로 사용되며 구성성분은 polyhydric alcohol 과 terephthalic acid³ 이며 개개성분의 mole 비에 의해 다양한 특성이 얻어진다. AIW의 폴리아미드이미드 (polyamideimides)는 무정형이며 항공우주산업, 수송, 화학공정, 전자공업에 널리 사용되는 고온엔지니어링 열가소성 플라스틱이다. 폴리아미드이미드 고분자는 trimellitic acid anhydride 와 같은 트리카복시산 (tricarboxylic acid)과 MDA (methylene dioxamphetamine)와 같은 방향족 디아민으로부터 제조된다.

유기물을 제거하기 위한 방법으로 황산, 질산, 크롬산, 그리고 과산화수소와 같은 무기산들이 이용되어 왔다.⁴ 그 중 황산은 폭약, 화학약품, 유기화합물의 합성, 석유의 정제, 철강공업 탈수·건조제 등 많은 용도로 사용되어지고 있다. 하지만 용도가 많은 만큼 폐황산의 발생량 또한 많다.

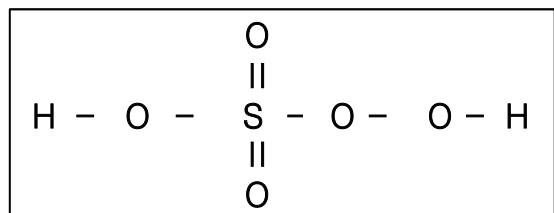
Wolfgang Beck⁵ 등은 황산 속에 포함된 유기물을 분해하기 위하여 과산화수소를 이용한 유기물 분해법을 제안하였다. 유기물을 분해하기위해 황산과 과산화수소는 서로 산 : 과산화수소의 비가 최소 17 : 1에서 51 : 1 범위 안에서 혼합해야 효과적이고, 만약 혼합물속에 그 이상의 과산화수소가 가해진다면 탈수효과가 너무 강해지고, 반면에 과산화수소의 양이 너무 적다면 산화효과가 약화될 것이므로 제거되는 물질의 특성, 혼합물의 탈수나 산화정도를 고려하여 혼합이 이루어져야 효과적인 제거가 이루어진다고 발표하였다.

페에나멜 전선을 황산으로 용해시켜 구리를 회수하면 회수가치가 높으므로 여기에 대한 연구가 많이 이루어져왔다.^{6,7}

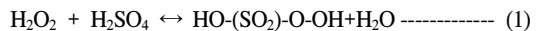
본 연구에서는 페에나멜 전선에서 에나멜을 효율적으로 제거하여 구리를 회수하고자 하였으며, 황산과 질산을 사용하여 분해시키고 황산을 재활용하는 방법을 연구하였다.

1.1. 이론적 배경

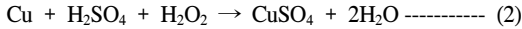
과산화수소와 황산이 혼합될 때 +8가의 산화상태를 가지는 Caro's acid (H₂SO₅)가 형성된다. Caro's acid는 peroxy monosulfuric acid의 속명이며, 화학구조식을 다음에 나타내었다.



Caro's acid의 생성반응을 식(1)에 나타내었다.



구리처럼 수소보다 이온경향이 작은 금속 (Cu, Hg, Ag, Au)은 순수한 황산에 녹지 않지만 과산화수소 같은 산화제가 존재할 경우에는 녹으며 반응식을 식(2)에 나타내었다.



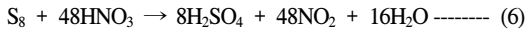
구리의 경우 진한 황산에서 가열하게 되면 식(3)과 같이 산화되어 황산구리가 되고 아황산가스가 발생하게 된다.



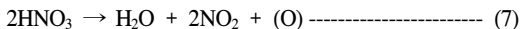
질산은 산화제로 사용될 정도로 산화력이 강한 산이다. 이온화 경향이 수소보다 적은 금속이나 이온화 경향이 수소보다 약간 큰 금속은 산화력이 없는 염산과 같은 강산에는 녹지 않는다. 금이나 백금 같은 귀금속은 질산이나 염산에도 녹지 않지만 질산과 염산을 섞어 왕수로 만들면 금은 녹일 수 있게 된다.



발생기 염소 및 NOCl도 강력한 산화제이므로 금이나 백금 등의 귀금속도 용해시킨다. 왕수는 질산과 염산을 1 : 3의 비율로 혼합하여 만드는 혼합산이다. 뜨거운 질산은 탄소나 황같은 비금속을 산화시킨다.⁸ 식 (5), (6)에 그 화학반응을 기술하였다.



질산은 유기물의 습식산화에도 사용된다. 수질분석시 중금속류를 분석하는 경우, 유기물을 황산과 질산의 혼합산으로 가열산화시키는 경우가 있다. 식 (7)에 나타난 반응에 의하여 원자상태의 산소를 발생시키고, 이러한 산소가 유기물을 산화분해시킨다. 이와 같은 산화반응은 수용액 중에서 일어나기 때문에 습식산화라고 한다.



본 연구에서는 폐에나멜전선을 직접 반사로에 투입하는 대신에 황산에 용해시켜 효과적으로 에나멜을 녹여내고 고순도의 구리를 회수하여 완제품의 경우 구리의 순도가 99.7% 이상이 되도록 하고, 에나멜 용해공정에 사용한 황산은 용해되어 있는 유기물을 제거하여 재활용하는 방안에 대하여 연구하였다. 폐박리 황산용액의 유기물을 분해하는 방법으로 비용 및 효율성 등을

고려해서 과산화수소에 의한 유기물 분해법, 질산에 의한 유기물 분해 등 유기물 분해 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 금속표면 도장물질의 박리용해

에나멜을 구리로부터 박리하기 위해 폐에나멜선을 여러 가지 용제에 의한 용해실험 결과 가장 효과적으로 에나멜을 녹여내는 용제는 황산이었다. 황산은 Osaka제를 사용하였다. 에나멜이 용해되는 평균 시간은 약 15 in 이었고 온도가 높을수록 시간이 단축되었다. 황산 1L에 에나멜선 500 g을 용해시켰을 때 황산 손실량은 약 2% 정도였고, KSM 1201 황산시험방법에 의한 황산 wt%는 에나멜선 500 g을 용해시킬 때마다 1.5 wt%씩 감소하였다.

에나멜선을 황산에 용해시 질량 감소율을 알아보기 위해 냉각시켜 질량을 측정하고 황산에 용해시켜 에나멜 성분이 제거된 구리선을 건조기에서 같은 방법으로 처리하여 용해 전·후의 질량 차를 측정하였다. 분석 결과 질량 감소율은 0.71~5.79%였다. 에나멜선을 직경별로 분류하여 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Weight loss of enamel stripping

| Diameter (mm) | Before (g) | After (g) | Weight loss (%) |
|---------------|------------|-----------|-----------------|
| 0.3 | 0.035 | 0.033 | 5.79 |
| 0.8 | 0.347 | 0.342 | 1.40 |
| 1.3 | 0.655 | 0.642 | 1.93 |
| 1.4 | 1.005 | 0.990 | 1.54 |
| 2.5 | 2.279 | 2.251 | 1.23 |
| 2.6 | 5.223 | 5.186 | 0.71 |

2.2. 에나멜이 용해된 황산용액의 특성분석

2.2.1. 에나멜선 단위 중량 당 COD_{Mn} 값

황산에 에나멜선을 용해시 에나멜선계 단위 중량 당 COD_{Mn} 값을 알아보기 위해 황산의 온도를 일정하게 유지하면서 0.5~2.0 kg 까지 0.5 kg 단위로 COD_{Mn}을 측정하였고 에나멜선의 직경이 일정치 않으므로 1.0 mm 이상과 1.0 mm 이하로 구분하여 측정하였다. 측정시의 온도는 40℃로 유지하였고 용해시간은 15 min 이었다. COD_{Mn} 측정에 사용된 시약은 Dusan Pure

Chemicals Co.의 일급 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 시약과 Shinyo Pure Chemicals Co.의 일급 KMnO_4 를 사용하여 실험하였다. 측정결과 에나멜 동선의 직경이 1.0 mm 이상의 경우 $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{g}$ 은 4.64~5.60이고, 직경이 1.0 mm 이하일 경우 $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{g}$ 은 8.60~9.00의 값을 나타내었다. 측정결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Organic material concentration of waste stripping H_2SO_4 solution

| Diameter (mm) | Weight (g) | COD_{Mn} (mg/L) | $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{g}$ |
|---------------|------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| > 1 | 500 | 2,320 | 4.64 |
| | 1,000 | 5,500 | 5.50 |
| | 2,000 | 11,200 | 5.60 |
| < 1 | 500 | 4,500 | 9.00 |
| | 1,000 | 8,600 | 8.60 |
| | 2,000 | 17,700 | 8.85 |

2.2.2. 에나멜이 용해된 폐황산용액 중에 포함된 구

리농도 측정

에나멜이 용해된 황산용액 속의 구리농도를 알아보기 위하여 흡광광도법 (디에틸디티오카르바민산법)으로 구리농도를 측정하였다. 디에틸디티오카르바민산법은 시료 중의 구리 이온이 알칼리성에서 디에틸디티오카르바민산나트륨과 반응하여 생성하는 황갈색의 킬레이트 화합물을 초산부틸로 추출하여 흡광도 440 nm에서 측정하는 방법이다.⁹ 즉, 시료 속에 포함된 유기물을 분해하기 위하여 질산-황산에 의한 분해법으로 시료 속의 유기물을 분해한 다음 구리 농도를 측정하였다. 흡광도의 측정은 SHIMADZU UV-1201 Uv-Vis spectrophotometer를 사용하였다. 시료는 황산 1 L에 에나멜선을 각각 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 kg을 용해시켜 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Copper dissolving concentration of waste stripping H_2SO_4 solution

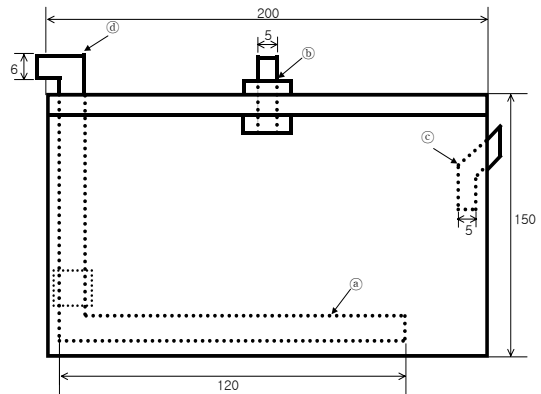
| Weight (kg)/ H_2SO_4 (L) | Cu (mg/L) |
|--|-----------|
| 0.50 | 1,010 |
| 1.00 | 1,390 |
| 1.50 | 2,800 |
| 2.00 | 3,300 |

2.2.3. 점도측정

황산에 에나멜선을 용해시 COD_{Mn} 증가에 따른 점도 변화를 알아보기 위해 BROOKFIELD DV-1+ viscometer로 점도를 측정하였다. 측정시의 온도는 15 $^{\circ}\text{C}$ 였고 100 rpm에서 측정하였다. 측정결과 COD_{Mn} 이 1.0 mg/L 증가함에 따라 점도가 0.03 centipoise씩 일정하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 점도와 COD의 상관 관계를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Concentration and viscosity of organic material containing enamel stripping

| Weight (kg) | Viscosity (centipoise) | COD (mg/L) |
|-------------|------------------------|------------|
| 0.25 | 86.8 | 1,320 |
| 0.50 | 87.2 | 3,320 |
| 0.75 | 88.0 | 4,320 |
| 1.00 | 89.6 | 7,120 |
| 1.50 | 91.2 | 10,870 |



(a) Diffusor (b) Gas outlet (c) Article input (d) Air inlet (unit : mm)

Fig. 1. Schematic diagram of reactor.

2.3. 금속표면 피복물질 제거장치

동일한 반응조 안에서 황산에 금속표면 피복물질인 에나멜 성분을 용해시키고, 사용한 황산의 유기물을 동시에 제거할 수 있는 장치를 제작하였다. 반응조의 재질은 폴리에틸렌이고 원통형이며, 공기 주입구, 가스 배출구, 약품 주입구, 산기기로 구성되어 있다. Fig. 1에 에나멜 용해 및 유기물분해 반응조를 나타내었다. (a) 부분이 유입된 공기의 분산성을 높여주는 산기이기도 (b)부

분이 유기물 분해시 발생하는 가스배출구이다. ㉓는 황산속의 유기물을 분해하기 위해 약품을 넣는 부분이다. ㉔는 compressor로부터 공급되는 공기를 주입하는 주입구이다. 유기물분해시 발생하는 폐가스를 흡수하기 위한 흡수장치는 유리재질이고 공기 유입부와 유출부를 가진 형태로서 공기 유입부의 끝부분에 산기기를 장착하여 반응기로부터 공급되는 폐가스의 분산성을 높였다.

2.4. 에나멜이 용해된 황산용액에 포함된 유기물의 제거

에나멜 용해에 사용된 황산을 재이용하기 위해 황산에 용해된 유기물을 과산화수소와 질산을 이용하여 분해하는 실험을 수행하였다. 에나멜선박리 용액 및 박리 황산용액 속의 유기물분해는 동일한 반응조에서 이루어지고, 온도를 일정히 유지하기 위해 반응조는 100 °C까지 가온 할 수 있는 항온수조 안에 설치를 하였다. 반응조 안으로 공기를 주입시키기 위해 compressor를 연결하였고, 일정시간 동안 유기물 분해 후 박리황산용액을 취하여 COD_{Mn}을 분석하였다. 유기물 분해 시 발생하는 가스는 가스배출구를 통하여 가스흡수장치를 통과시킨 후 가스분석기로 분석을 하였다. Fig. 2 에 유기물분해 개요도를 나타내었다.

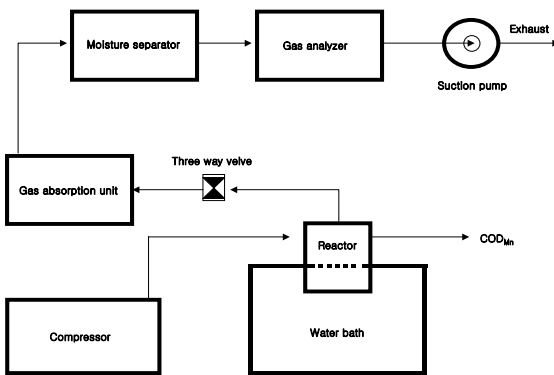


Fig. 2. Schematic diagram of dissolving of organic material.

3. 결과 및 토의

3.1. 과산화수소에 의한 유기물 분해

황산에 에나멜이 용해된 폐유기물을 과산화수소를 이용하여 분해하는 실험을 수행 하였다. 유기물 분해시 온도는 80°C였고, 공기를 2.4 L/min의 속도로 산기 시

켰다. 유기물을 분해하기 전에 폐황산의 COD_{Mn}을 측정하고, 폐황산 100 mL에 Junsei Chemical Co.의 일급 H₂O₂ (35%) 시약을 0.5, 1.0, 1.5 mL 씩 넣어주고 유기물을 분해한 후 COD_{Mn}을 측정하여 분해 전·후의 COD_{Mn}을 비교하였다. 측정결과 COD_{Mn}이 2,100 mg/L에서 60 min 이 지난 후에는 최대 920 mg/L 까지 감소하였다. Fig. 3에 과산화수소의 양에 따른 유기물 분해 결과를 나타내었다.

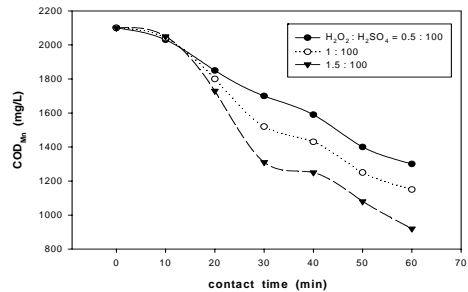


Fig. 3. Organic material dissolving on stripped H₂SO₄ solution by H₂O₂.

3.2. 질산에 의한 유기물 분해

황산에 에나멜이 용해된 폐유기물을 질산을 이용하여 분해하는 실험을 수행 하였다. 유기물 분해시 온도는 80 °C였고, air를 2.40 L/min의 속도로 산기 시켰다. 유기물을 분해하기 전에 폐황산의 COD_{Mn}을 측정하고, 폐황산 100 mL에 질산 (60%)을 1.0~5.0 mL 씩 넣어 주고 유기물을 분해한 후 COD_{Mn}을 측정하여 분해 전·후의 COD_{Mn}을 비교하였다.

측정결과 초기 COD_{Mn}이 13,500 mg/L에서 120 min 이 지난 후 9,250 mg/L에서 최대 7,500 mg/L 까지 감소하였다. 유기물 분해후 COD_{Mn}의 분석결과는 180 min 까지 분해를 해보았지만 120 min까지 분해 한것과 흡사하였다. Fig. 4에 과산화수소의 양에 따른 유기물 분해 결과를 나타내었다.

3.3. 유기물 분해시 발생 가스분석

유기물 분해시 발생하는 가스의 조성 및 발생량을 알아보기 위해 gas analyzer (EUROTRON GREENLINE, USA)로 발생가스를 분석하였다. 가스 분석 결과 과산화수소에 의한 유기물 분해시 CO와 SO₂는 초기에 소

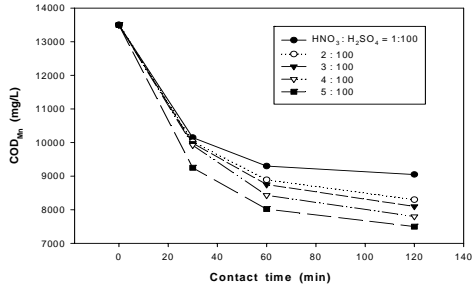


Fig. 4. Organic material dissolving on stripped H₂SO₄ solution by HNO₃.

량 발생하다가 시간이 지남에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다. 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 질산에 의한 유기물 분해를 했을 때 과산화수소 분해시 발생하지 않았던 NO와 NO₂가 발생되었다. 이는 질산이 분해되면서 발생하는 것으로 추정된다. 분석결과를 Table 6에 나타내었고, NO와 NO₂가 물에 얼마나 흡수되는가를 알아보기 위하여 250 mL 용량의 흡수병에 증류수 200 mL를 넣은 후 2.4 L/min의 속도로 가스를 통과시켜 감소되는 폐가스성분에 대하여 알아보았다. 물은 CO₂, SO₂, HF, SiF₄, HCN, Cl₂, HCl, NO₂, NH₃ 등 각종 가스를 용해한다. 질소산화물의 주성분은 NO, NO₃, N₂O₃, N₂O₅, N₂O₄ 등이 있고, 질산플랜트 또는 도금공장에서의 금속을 산 세정하는 공정이나 연소장치에서 배출되고 있다. 산화물은 광화학 스모그의 원인물질로 되며 독성은 CO보다도 강하여 그 배출기

Table 5. Exhaust gas of dissolving waste stripped H₂SO₄ solution by H₂O₂

| Contact Time (min) | H ₂ O ₂ conc.(mole) | CO (mg/m ³) | SO ₂ (mg/m ³) |
|--------------------|---|-------------------------|--------------------------------------|
| 10 | 7.55×10 ⁻³ | 13 | 0 |
| | 1.51×10 ⁻² | 30 | 2 |
| 30 | 2.27×10 ⁻² | 32 | 1 |
| | 7.55×10 ⁻³ | 11 | 0 |
| 60 | 1.51×10 ⁻² | 18 | 1 |
| | 2.27×10 ⁻² | 17 | 0 |
| 60 | 7.55×10 ⁻³ | 7 | 0 |
| | 1.51×10 ⁻² | 9 | 0 |
| | 2.27×10 ⁻² | 8 | 0 |

Table 6. Exhaust gas of dissolving waste stripped H₂SO₄ solution by HNO₃

| Contact time (min) | CO (mg/m ³) | NO (mg/m ³) | NO ₂ (mg/m ³) | SO ₂ (mg/m ³) |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 541 | 1 | 15 | 165 |
| 5 | 465 | 1 | 5 | 21 |
| 10 | 146 | 1 | 4 | 12 |
| 20 | 107 | 1 | 3 | 3 |
| 30 | 91 | 1 | 5 | 9 |
| 40 | 75 | 1 | 5 | 9 |
| 50 | 63 | 1 | 6 | 11 |
| 60 | 52 | 1 | 6 | 12 |

Table 7. Concentration of exhaust gas after passed distilled water of waste stripped H₂SO₄ solution by HNO₃

| Contact time (min) | CO (mg/m ³) | NO (mg/m ³) | NO ₂ (mg/m ³) | SO ₂ (mg/m ³) |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 487 | 1 | 5 | 92 |
| 5 | 206 | 0 | 3 | 14 |
| 10 | 131 | 0 | 3 | 13 |
| 20 | 93 | 0 | 3 | 10 |
| 30 | 76 | 0 | 3 | 10 |
| 40 | 64 | 0 | 3 | 11 |
| 50 | 51 | 0 | 2 | 11 |
| 60 | 43 | 0 | 2 | 12 |

준도 엄격하다. 물에 의한 질소산화물 흡수반응은 식 (8)에 나타내었다.



증류수를 넣은 흡수장치에 폐가스를 통과시킨 후 가스 성분을 분석해 본 결과 CO의 양은 거의 변화가 없었고 SO₂와 NO₂의 양이 감소하는 것을 알 수 있었다. 분석결과를 Table 7에 나타내었다.

3.4. H₂O₂와 HNO₃의 산화력 비교

H₂O₂와 HNO₃의 유기물 분해 성능을 비교하기 위하여 황산 1 L에 에나멜선 1 kg을 용해시키고 1 시간 동

안 aeration 했을 때를 기준으로 유기물 (COD_{Mn} 5,500~8,600 mg/L)을 분해하기 위해 필요한 H₂O₂ 량은 12.9~21.1 mL ($1.95 \times 10^{-1} \sim 3.20 \times 10^{-1}$ mole)였으며, HNO₃ 량은 4.90~14.1 mL ($6.42 \times 10^{-2} \sim 1.85 \times 10^{-1}$ mole)였다. 유기물 분해 후 황산에 잔류하는 미분해 과산화수소가 누적되면서 과산화수소에 의해 구리도 함께 용해가 되어 구리의 손실량을 증가시킬수 있으므로 박리용해 황산용액 속의 유기물 분해는 H₂O₂보다는 HNO₃가 효과적이라는 것을 알수 있었다. Table 8에 H₂O₂와 HNO₃의 산화력을 비교하여 나타내었고, Fig. 5와 Fig. 6에 각각 에나멜 성분 산화에 필요한 H₂O₂와 HNO₃의 양을 나타내었다.

Table 8. Comparison of oxidation power between H₂O₂ and HNO₃

| Weight (kg) | 1 |
|--|---------------|
| COD _{Mn} (mg/L) | 5,500 ~ 8,600 |
| H ₂ O ₂ Consumption (mL) | 12.9 ~ 21.1 |
| HNO ₃ Consumption (mL) | 4.90 ~ 14.1 |

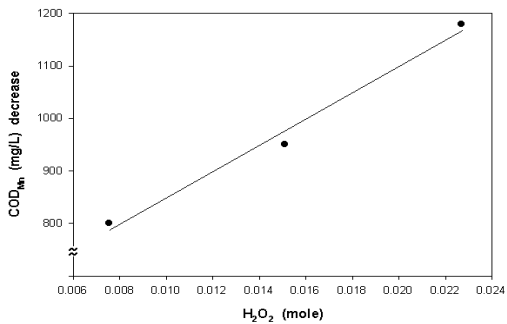


Fig. 5. Amount of H₂O₂ of oxidation of enamel material.

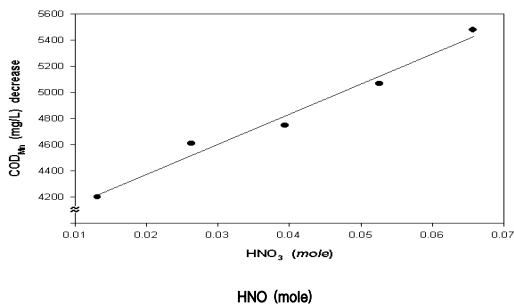


Fig. 6. Amount of HNO₃ of oxidation of enamel material.

4. 결 론

본 연구에서는 에나멜동전을 황산으로 처리하여 에나멜 성분을 용해시키고 황산 속에 녹아 있는 유기물을 H₂O₂와 HNO₃로 분해시킴으로서 황산을 재활용하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상온에서 에나멜동전이 도장된 에나멜이 녹는 시간은 평균 15 min 이었고 반응조 설계 온도가 높을수록 시간이 단축되었다. 에나멜선의 질량 감소율은 0.71~5.79%였고 황산 1 L에 에나멜선 500 g을 용해시켰을때 황산이 1.5 wt%씩 감소하였다. 용해된 에나멜도선 단위 중량 당 COD_{Mn} 값은 에나멜 동선의 직경이 1.0 mm 이상의 경우 COD_{Mn}/g은 4.64~5.60이고, 직경이 1.0 mm 이하일 경우는 8.60~9.00의 값을 나타내었다. 15℃에서 유기물증가에 따른 점도는 COD_{Mn}이 1.0 mg/L 증가함에 따라 점도가 0.03 centipoise씩 선형적으로 증가했다. 점도가 증가함에 따라 구리선에 분해 물질이 부착되고 황산 손실량이 발생되므로 일정량 박리용해 후 유기물을 분해하여 COD 제거가 동시에 이루어지도록 공정을 설계해야 할 것이다.
2. 유기물 분해는 과산화수소에 의한 유기물 분해와 질산에 의한 분해를 실시하였다. 황산 1 L에 에나멜선 1 kg을 용해하고 H₂O₂와 HNO₃ 등의 산화제를 일정량 가한 후 1 시간 동안 aeration 했을 때를 기준으로 유기물 (COD_{Mn} 5,500~8,600 mg/L) 제거에 필요한 H₂O₂량은 80 ℃에서 12.9~21.1 mL ($1.95 \times 10^{-1} \sim 3.20 \times 10^{-1}$ mole)였으며, HNO₃량은 80 ℃에서 4.90~14.1 mL ($6.42 \times 10^{-2} \sim 1.85 \times 10^{-1}$ mole)였다. 유기물 분해시 황산에 잔류하는 미분해 과산화수소가 누적되면 과산화수소에 의해 구리도 함께 용해가 되어 구리도 용해되므로, 박리용해 황산용액 속의 유기물 분해는 H₂O₂ 보다는 HNO₃가 효과적일 것이라 판단된다.
3. 80 ℃ 조건에서 H₂O₂에 의한 폐박리 황산용액에서는 CO와 SO₂ 가스가 발생하였으며, 80℃에서 질산에 의한 폐박리 용액의 분해시 CO, SO₂, NO₂, NO가 발생되었고 발생가스는 시간이 지남에 따라 감소하였다. 가스흡수제로는 물을 선택하

여 실험하였으며 발생가스 중 SO₂와 NO₂는 물 흡수층을 통과함으로써 감소시킬 수 있을 것으로 판단되고, CO 가스는 예열 후 촉매층을 통과시켜 CO₂로 산화시키면 간단히 제거할 수 있을 것이다.

이상과 같은 결론으로부터 에나멜동선을 황산에 박리용해 시키고 황산 속에 용해되어 있는 유기물은 질산으로 분해한 뒤 구리와 황산을 재활용한다면 공정개선으로 인한 원가절감 및 작업환경 개선에 활용될 수 있는 기초 자료가 될 것이다.

참고 문헌

1. M. G. Hill, "Encyclopedia of Science & Technology", 8th Ed., Vol. 10, New York, 1997.
2. Enamelling 2000, Wire & Cable Technology International, 9, 2000.
3. M. Windholz, S. Budavari, R. F. Blumetti, E. S. Otterbein, The Merck Index, Merck & Co, Inc. 1995.
4. L. H. Haplan and B. K. Bergin, "Residues from Wet Processing of Positive Resist", *J. Electrochem. Soc.* **127**, 386, (1980).
5. W. Beck, F. C. Brunner, P. U. Frasch, Ivancic, F. W. Schwerdt, T. Vogtmann, "Method for Stripping Laves of Organic Material", United States Patent, No. 3, 900, 337, Aug. 19, 1975.
6. Mikami, Yasuie, Lyatomi, Nobuyoshi, "Process for Recovering Sulfuric Acid from Metallic Sulfate-Containing Exhaust Sulfuric Acid." U.S. Patent 5, 489, 423, 1996.
7. F. K. Heinz, W. Oliver, K. K. Friedrich, S. Rudolf, "Process for Recycling Waste Sulfuric Acid." U.S. Patent 5, 527, 985, 1996.
8. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd Ed., Brady Prentice Hall Career & Technology Englewood Cliffs, New Jersey, 1990.
9. A. D. Eaton, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th Ed., Apha Awwa Wef, 1995.