

隔膜式 過酸化水素 製造에 關한 研究*

洪 允 命**朴 燦 浩**

Manufacture of Hydrogen Peroxide by Electrolytic Process

Yun Myong, Hong and Chan Ho, Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng. & Science, Yonsei University

This paper was undertaken to study a wide variety of problems concerned with manufacturing Hydrogen Peroxide. By means of the laboratory experiments they were observed, a critical and comprehensive data, and optimum conditions for preparing Hydrogen Peroxide.

The laboratory experiments were divided to three steps as follows.

The first step; the diaphragm electrolytic process, in which ammonium peroxy-disulfate was formed on the anode by oxidation electrolytic.

The second step; the Hydrolysis and Distillation process, in which Hydrogen Peroxide was formed by pure chemical reaction in the heated oxygenated anolyte, then the H_2O produced was separated directly from H_2O_2 anolyte mixture under vacuum distillation.

The last step; the concentration of dil. Hydrogen Peroxide by fractional distillation under vacuum.

The cell (1 liter glass cylinder) was consisted of two rectangular platinum anode lines and a rectangular platinum cathode plate dipped into a cylindrical porous ceramic diaphragm set in the center of the cell. Anolyte chamber (outside the diaphragm) was filled with 650 ml solution containing 250 gr. of ammonium sulfate and 200 gr. of sulfuric acid per liter, and catholyte chamber (in the diaphragm), 125 ml. solution containing 230 gr. of ammonium sulfate and 280 gr. of sulfuric acid per liter.

The electrolytic experimental data were demonstrated in Table 1 to 7, and their curves, on Fig. 9 to 15.

Concentration process data were demonstrated in Table 8 to 10, and their curves, on Fig. 15 to 19.

According to above data, maximum cEff. was observed 83%, maximum eEff., 34%, and maximum concentration of H_2O_2 , 56%.

I. 緒 論

過酸化水素에 關한 研究는 데이비氏(1806)가 나포레온

의 研究基金 3,000 프랑을 받아 처음 始作하였다. 그
後 Gay-Lussak 氏와 Thenard 氏가 이 研究를 인계
받아 1818 年 過酸化水素 製造에 成功하였다. 이 方法
은 無機 過酸化物에 過量的 硝酸을 加해서 製造하는
純 化學的 反應의 合成法이다.

* 1965. 8. 11. 受理

** 延世大 理工大 化學工學科

1908年 電氣化學的인 方法으로 過酸化물을 製造하는 電解酸化法이 據頭되자 從前의 方法보다 純粹하고 安定한 過酸化水素 製造가 可能하게 되었다. 1910年 Pietzech 氏와 Adolph 氏가 過酸化카리를 加水分解하여 過酸化水素製造를 工業化하였고 1940~1945年 Lowenstein 氏와 Laporte 氏가 硫安을 電解酸化하여 過硫安을 製造하는데 成功하였다. 1951年 Zero 氏가 All Liquid Process를 發表하여 電解技術 및 過酸化水素 製造工程의 連續性을 期하였다. 1959年 洪允命, 宋啓淳⁶⁾ 氏가 無隔膜式 過硫安 製造를 發表하였다.

本 實驗은 上記 無隔膜式과 隔膜式과를 比較 檢討하고자 하며, 더 나아가서 加水分解 및 濃縮工程을 考察하고자 한다.

II. 實驗裝置 및 工程圖

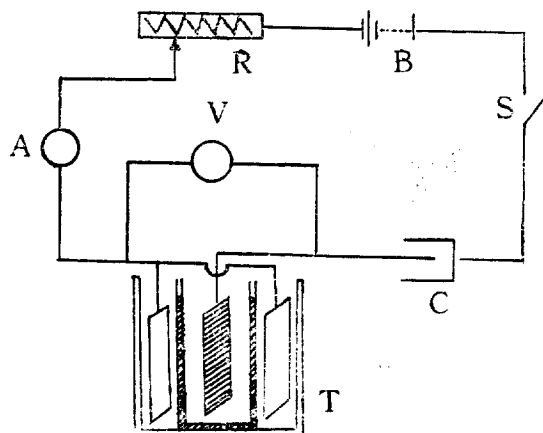
1. 電解裝置

A. 過酸化水素製造의 첫 工程인 電解

裝置는 連結圖(A)와 같이 回路를 連絡하고 長時間 電解中에 電解液의 均一한 反應을 돕기 위하여 교반기로서 교반시켰고, 銅電量計도 교반을 계속하였다. Fig. 1. 은 電解裝置이다.

B. 電解槽의 隔膜, 極의 構造

電解槽는 1l 容量의 水槽를 使用하였다. 陽極電解液 600~650 ml 를 이 槽內에 넣고, 陰極液(125 ml)을 素燒圓筒(분전 電池用)에 넣어 電解槽 中央에 安置한다. 이 圓筒內에 白金板(7×2.5 cm)을 삽입하여 陰極으로 하고, 이 圓筒밖에 白銀(直徑 0.5 mm, 길이 19 cm)을



連結圖 A

- B; 電源(12V)과 整流器
R; 摺動抵抗器(28 ohm. 28 amp)
A; 電流計(0~15A)
V; 電壓計(0~15V)
C; 銅電量計
S; 開閉器
T; 電解槽

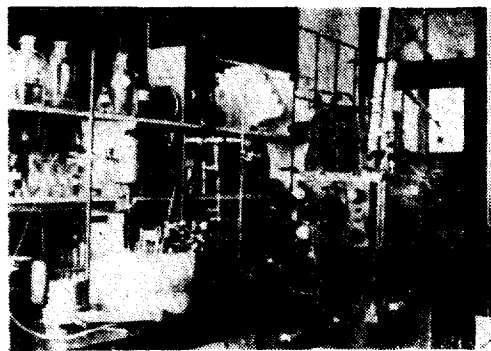


Fig. 1. 電解 및 濃縮裝置

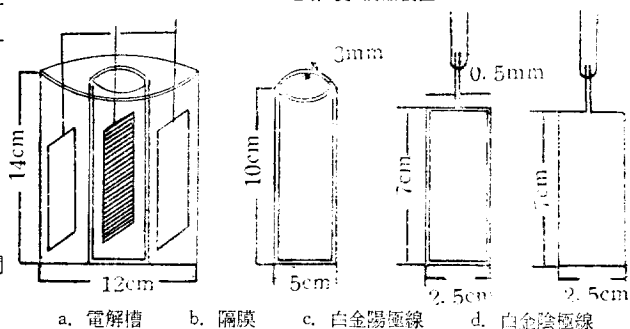


Fig. 2. 電解槽 및 電極

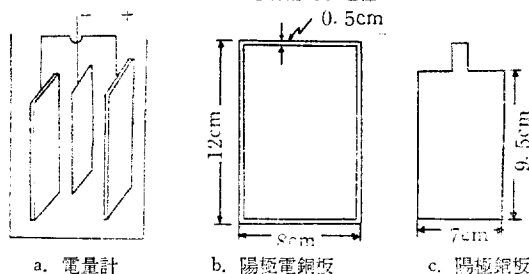


Fig. 3. 銅電量計 및 銅電極

白金板과 같은 모양으로 꾸부려 陰極과 나란히 1쌍을 陽極液에 潛入한다. Fig. 2의 a, b, c, d는 이 構造를 나타낸 그림이다.

C. 銅電量計

2l 容量인 水槽內에 電液(120 gr. CuSO_4 , 50gr. H_2SO_4 , 50 gr. 알콜을 1l 되게 물과 혼합한 液)을 넣고 2個의 電銅板을 陽極, 한 枚의 銅板을 陰極으로 하여서 電解中 陰極에 析出한 銅量으로 電氣量을 算出한다. Fig. 3의 a, b, c는 그 構造를 그린 것이다.

2. 加水分解 및 蒸溜裝置

加水分解와 同時에 蒸溜하는 裝置를 2가지 方法으로 하였다. Fig. 4. 는 時間과 量을 一定하게 하여 시험관에 溜出되어 나오는 過酸化水素의 量과 濃度を 區分하자는 것이고, Fig. 5. 는 加水分解와 同時에 蒸發되는 水蒸氣와 過酸化水素의 混合蒸氣를 硝子棒片으로 充填한 column에서 물과 過酸化水素를 分離하여 直接 濃한 H_2O_2 를 얻고자 하는 裝置이다.

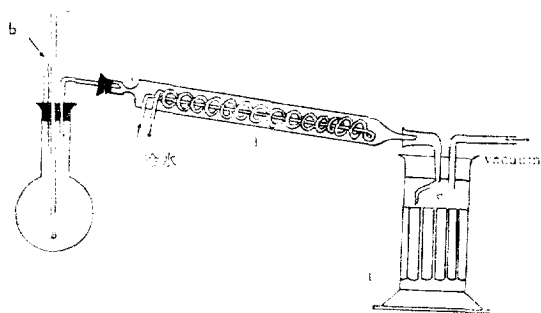


Fig. 4. 加水分解裝置

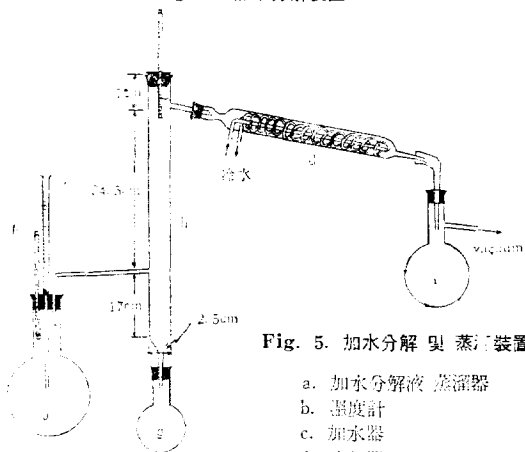


Fig. 5. 加水分解 및 蒸溜裝置

- a. 加水分解液 蒸溜器
- b. 溫度計
- c. 加水器
- d. 冷却器
- e. 試驗管
- f. 標本用
- g. H_2O_2 收器
- h. 分溜塔
- i. H_2O_2 의 收器

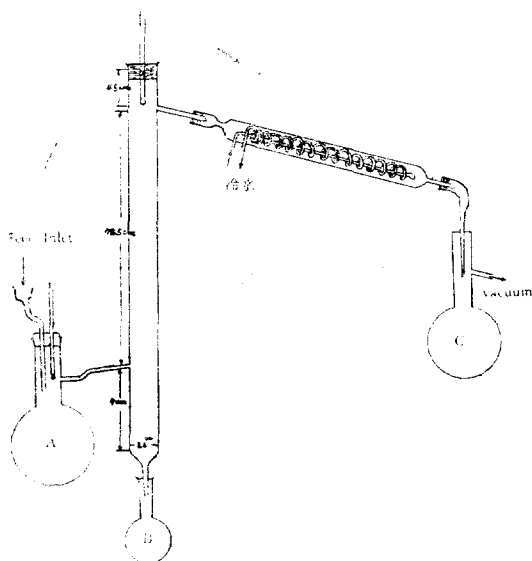


Fig. 6. 濃縮裝置

3. 濃縮裝置

Fig. 6. 은 Fig. 4., Fig. 5. 에서 生成된 稀過酸化水素를 約 30~60%로 濃縮하는 裝置이다.

Fig. 7., 8. 은 各各의 工程圖이다.

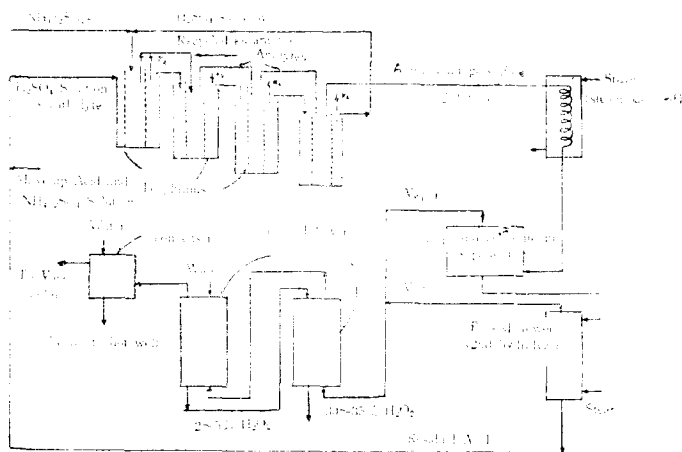


Fig. 7. Flowsheet for the Ammonium Persulfate Electrolytic Process

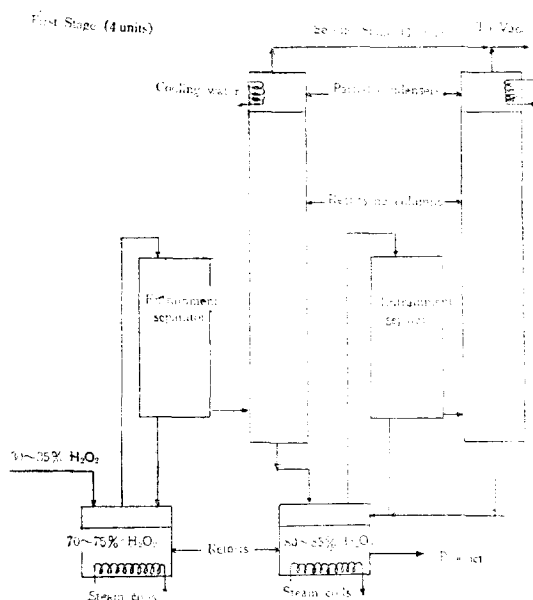


Fig. 8. Flowsheet for Concentration of Hydrogen Peroxide

III. 實驗方法

過酸化水素製造實驗을 3 工程, 즉 ① 電解工程, ② 加水分解 및 蒸溜工程, ③ 濃縮工程으로 나누어 各 工程에 따라 여러가지 條件을 變化시켜 實驗하였다.

1. 電解工程

電解裝置 및 回路는 Fig. 2. 와 連絡圖 A 와 같이 하였다. 電解液의 原料는 硫安과 硫酸을 使用하였다. 陽極液으로 硫安 260 gr., 黃酸 200 gr. 를 蒸溜水를 加해 1l 되게 하였고, 陰極液으로는 硫安 230 gr., 黃酸 280 gr. 를 蒸溜水를 加해 1l 되게 하여, 一次 電解實驗에 陽極液 600~630 ml., 陰極液 125 ml 로 하여 實驗하였다.

【實驗 1-1】 電解時間과 過硫安生成量 및 電流效率

電解液 { 陽極液 630 ml.
陰極液 125 ml.

陽 極; 白金線, 直徑 0.05 cm.

길이 38 cm

면적 11.246 cm²

陰 極; 白金板, 2.5 × 7 × 2 = 35 cm²

隔 膜; 磁製素燒圓筒(분전 電池用을 轉用)

電流濃度; 2A/650ml

(D_A=0.1779A/cm², D_K=0.0571A/cm²)

電壓濃度; 4V/650 ml.

溫 度; 5~6°C

위와 같은 條件下에서 5 時間 電解하였다. 陽極液은 攪拌機로 계속 攪拌하여 주었고, 每 30 分마다 陽極液을 採取하여 過量的 0.1 M FeSO₄ 溶液을 加해서 0.1 N KMnO₄ 로 逆適定하여 過硫安의 生成量을 求하고, 每 時間마다 銅電量計의 銅板을 秤量하여 電流效率을 求하였다.

計算例 1 時間 電解한 陽極液 5c.c. 를 取해 0.1 M (f=0.9835), FeSO₄ 10c.c. 를 加하여, 약간 加溫後 0.1N(f=0.9934), KMnO₄ 로 逆適定하여 6c.c. 消費하였다.

過硫安의 生成量은

$$10 \times 0.9835 - 6 \times 0.9934 = 3.8746$$

$$3.8746 \times 0.1 \times 128 \times \frac{228.2}{2000} = 5.6544 \text{ gr.}$$

即, 5.6544 gr. 의 NH₄S₂O₄ 가 生成되었다.

電流效率計算

銅板을 秤量하여 보니 2.554 gr. 增加하였다.

$$\frac{63.57 \times \text{生成된 過硫安}}{228.2 \times \text{增加된 銅板의 무게}} \times 100$$

$$= \frac{63.57 \times 5.6544}{228.2 \times 2.554} \times 100 = 61.61\%$$

以上과 같은 實驗方法 및 計算으로 data 을 얻었다.

實驗 1. 에서 아래와 같은 條件下에서 各各 data 를 얻은 것이다.

② 2.5A. 3.2V. 10°C

③ 3A. 4V. 5°C

④ 4A. 4.5V. 5°C

⑤ 5A. 5V. -5°C

⑥ 6. A. 4.5V. -2°C

⑦ 12A. 5.4V. 19°C

【實驗 1-2】 硫安飽和電解液의 電解時間과 過硫安生成量 및 電流效率

陽極電解液을 硫安飽和溶液(500gr/l)으로 하고 硫酸을 100 gr. 加했다. 其他는 [實驗 1-1]과 같은 方法으로 電解하였다.

【實驗 1-3】 陰極電流密度(D_K)와 電流效率

白金陰極板의 面積을 10 cm² 되게 하여 1 時間 동안 電解하였다.

【實驗 1-4】 同一한 電流濃度下에 電壓濃度의 變化와 電流效率

이 實驗은 電流濃度(D_A=const)를 一定하게 유지하고 電壓濃度만을 變化시켜 그 電流效率을 求하여, 諸 電壓濃度에 對한 電流效率을 比較하였다.

【實驗 1-5】 溫度和 電流效率

[實驗 1-1]과 同一한 條件下에서 -5°C, 0°C, 5°C, 10°C, 25°C. 의 各 溫度에서 1 時間 電解하여 그 效率을 求하였다.

【實驗 1-6】 硫安 420 gr., 340 gr. 를 1l 에 溶解한 電解液의 電流效率과 時間關係

硫安 420 gr., 黃酸 200 gr. 를 1l 蒸溜水에 溶解하여 陽極液으로 5V, 5A, 5°C 에서 5 時間 電解하여 他 電解液과 比較하였다. 같은 方法으로 硫安 340 gr. 의 電解液을 比較하였다.

2. 加水分解와 蒸溜

電解工程에서 電解酸化된 過硫安混合液을 이 工程에서 加水分解하여 生成된 過酸化水素를 蒸溜하는 實驗이다. Fig. 4. 와 Fig. 5. 장치를 使用하여 一定한 眞空下에서 一定한 時間 蒸溜되어 나오는 H₂O₂ 의 收率을 얻고자 하였다.

Fig. 4. 裝置를 使用하여 電解한 液 250 ml[(NH₄)₂S₂O₈ 28.9 gr.]를 a 에 넣고 c 에 蒸溜水를 加해서 20 mmHg 眞空(眞空度를 變化시켜 實驗하였음)에서 每 10c.c. 溜出되어 나오는 過酸化水素의 濃度和 時間을

求하였다. 每時間마다 漏出되는 H_2O_2 를 試驗管 1~10 까지로 받아서 $KMnO_4(0.1N)$ 를 使用해서 測定하였다.

Fig. 5. 裝置를 使用한 實驗은 加水分解와 同時에 蒸溜되어 나오는 $H_2O_2-H_2O$ 混合蒸氣를 分溜塔에서 分溜하여 보다 濃한 H_2O_2 를 얻고자 한 것이다. Fig. 5. 에서 a에 電解한 液 200~250 ml를 加하고 一定한 眞空下에서 加熱하던 混合蒸氣가 塔 h(鉛子管으로 充填)에서 分溜되어 底部 g(氷浴으로 $0^{\circ}C$ 以上로 保存)에서 H_2O_2 가 生成되고 上部의 水蒸氣는 d의 冷却器에 의해 冷却되어 i에서 물을 얻게 된다. 眞空度는 10~70 mmHg 까지 變化시켜서 一定한 時間에 따라 H_2O_2 의 收率을 比較하였다.

3. 濃縮實驗

이 實驗은 實驗 2. 에서 製造한 稀過酸化水素를 必要에 따라 濃縮하는 것이다.

Fig. 6. 裝置를 使用하여 A에 稀 H_2O_2 를 一定量 넣고 一定한 時間 및 溫度와 眞空下에서 蒸溜하면 H_2O_2 가 濃縮되어 A에 殘留하고, 水蒸氣와 같이 蒸發되는 微量의 H_2O_2 蒸氣는 充填塔에서 分離되어 B에서 回收된다.

IV. 實驗 結果 및 考察

1. 電解工程; [實驗 1]에서 實驗한 結果를 아래와 같이 檢討함과 同時에 無隔膜法과 比較 考察하였다.

[4-1] 電解工程, 全般的인 實驗에서 電流效率 및 電力效率는 Table 1. 과 같다.

[4-2] 電解時間과 電流效率의 關係는 Fig 9. 과 같

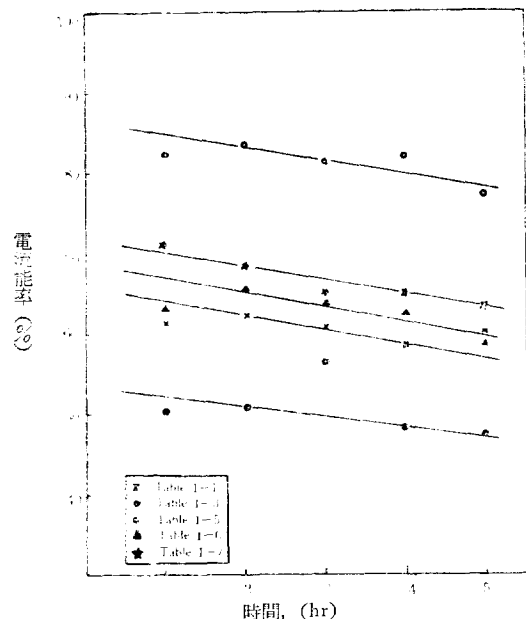


Fig. 9. 電解時間과 電率 (a)

Table 1. 實驗全般에 걸친 電流 및 電力效率

Table No.	電壓 V	電流 A	電流密度		溫度 $^{\circ}C$	時間 hr.	eEff %	eEff %
			D_A	D_K				
1-1	1	2	0.1779	0.0571	5	2	(61.056) 62.6	(31.1664) 32.71
1-2	3.2	2.5	0.2223	0.0720	10	5	45.9	23.98
1-3	4	3	0.2667	0.0855	5	3	(50.716) 56.54	(26.500) 29.79
1-4	4.5	4	0.3546	0.1140	5	3	(60.95) 61.9	(28.31) 28.75
1-5	5	5	0.4456	0.1425	-5	2	(81.652) 83.98	(34.13) 35.10
1-6	4.5	6	0.5335	0.1714	-2	2	(61.4) 65.70	(28.51) 30.51
1-7	4.85	8	0.7113	0.2288	0	1	(67.465) 71.23	(29.07) 30.69
1-8	5.4	12	1.0671	0.3428	19	1	(47.75) 53.28	(18.47) 20.62
1-9	4	2	0.1779	0.0571	5	2	(72.3) 78.4	(37.77) 40.96
1-10	4.5	5	0.4456	0.1425	5	1	(77.466) 90.04	(37.77) 43.43
1-11	5.2	5	0.4456	0.2500	7	1	74.04	29.76
1-12	5.2	4.9	0.4357	0.2450	0	1	69.65	27.99
1-13	5.4	6.2	0.5513	0.3100	7	1	77.95	30.17
1-14	5.6	5.5	0.4890	0.2750	5	1	74.58	27.83
1-15	7.0	8	0.7113	1.000	0	1	48.56	14.50
1-16	5.0	4	0.3546	0.500	6	1	53.9	22.53
1-17	5.0	2	0.1779	0.2500	5	1	41.23	17.23
1-18	5.5	5.1	0.4545	0.2550	5	1	64.32	24.44
1-19	3.8	5.0	0.4456	0.1425	-5	2	68.46	37.63

은 直線으로 나타난다. 本 實驗에서 이 直線의 方程式은 大體로 $3y = -5x + b$ 임을 알 수 있다.

[4-3] 實驗[1-2]와 [1-6]에서 實驗한 硫酸濃度가 다른 電解液의 電解時間과 效率는 Fig. 10. 에서 表示된 것과 같다.

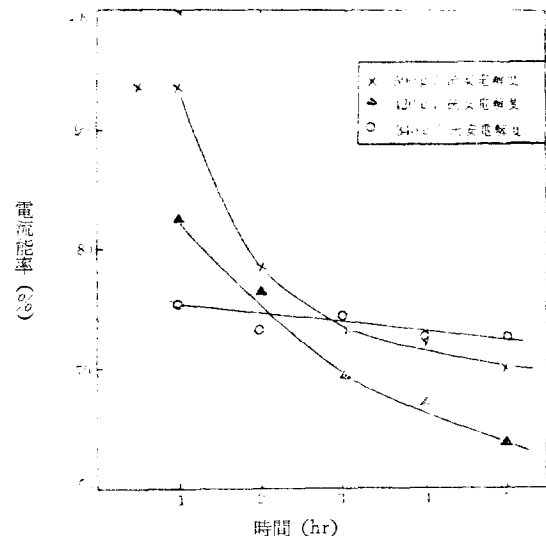


Fig. 10. 電解時間과 電率 (b)

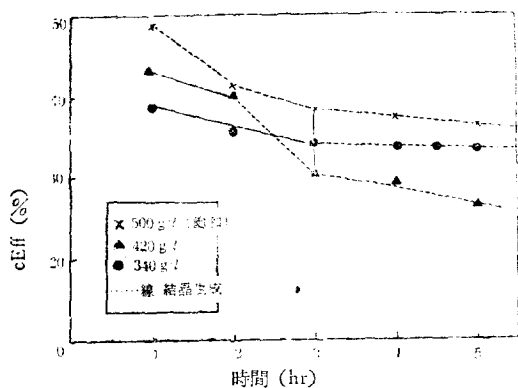


Fig. 11. 電流時間과 電力効率

[4-4] 硫安溶解量이 다른 電解液을 電解함에 있어서 電流時間과 電力効率과의 關係.

Fig. 11. 예서와 같이 電力効率は 硫安飽和 電解液 일 때가 가장 좋았으나, 電解 1時間後엔 過硫安의 結晶이 生成된다. 이에 따라 電力効率が 低下되기 始作 한다.

[4-5] 實驗[1-3]에서 實驗한 陰極, 陽極 電流密度 (D_K, D_A)와 電流效率을 다음과 같이 考察하였다.

Table 2.

電壓(V)	$D_K(A/cm^2)$	$D_A(A/cm^2)$	溫度 °C	電流效率(%)
5.2	0.245	0.4357	0	69.65
5.2	0.250	0.4456	7	74.04
5.6	0.275	0.4890	5	74.58
5.4	0.310	0.5513	7	77.95
7.0	1.000	0.7113	10	48.56

Table 3. 陽極電流密度(D_A)는 一定하게 하고 陰極電流密度(D_K)만 變化시킨 電流 效率(1時間 電解)

	$D_A=0.1779$ A/cm ² 5°C	$D_K=0.3546$ A/cm ² 5~6°C	$D_A=0.4456$ A/cm ² 5°C
$D_K, A/cm^2$	0.571 0.2500	0.1140 0.500	0.1425 0.2500
cEff %	62.6 41.23	61.9 53.9	77.06 74.04
E. V.	4. 5	4.5 4	5 5
eEff %	34.58 17.23	28.72 28.12	32.31 31.14

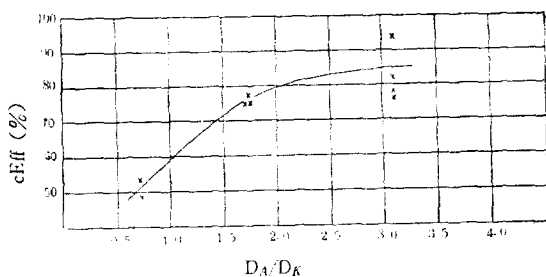


Fig. 12. 電流速度의 比(D_A/D_K)와 電力能率

Table 4. 陰, 陽極 電流密度的 比와 電流能率

	Exp.	D_A/D_K	溫度(°C)	時間(hr)	cEff (%)	eEff (%)
1	5	0.7092	6	1	53.9	22.53
2	7	0.7113	10	1	48.56	14.49
3	5	0.7116	5	1	41.23	17.24
4	5.2	1.7777	7	1	74.04	29.76
5	5.2	1.7778	0	1	69.65	22.22
6	5.4	1.7778	7	1	77.95	30.17
7	5.6	1.7778	5	1	74.58	27.83
8	5.5	1.7820	5	1	64.32	22.44
9	3.2	3.062	10	5	45.90	29.97
10	4.0	3.072	5	1	61.61	32.19
11	4.85	3.103	0	1	71.23	31.70
12	4.5	3.111	5	1	61.20	28.42
13	4.5	3.112	-2	1	63.10	29.03
14	5.4	3.112	19	1	53.23	20.62
15	4.0	3.114	5	1	78.40	40.96
16	4.0	3.119	5	1	50.26	26.26
17	5.0	3.127	-5	1	82.50	34.48
18	4.5	3.127	5	1	93.04	42.54
19	3.8	3.127	-5	2	68.46	37.65

[4-6] 電壓濃度和 電流效率 및 電力能率 關係

實驗 [1-4]와 같이 電流 密度($D_A=0.4456 A/cm^2$, $D_K=0.1425 A/cm^2$)는 實驗[1-1]의 實驗條件(5A, 5V, $-5^\circ C$)과 同一하게 하고 電壓濃度만을 3.8V. 로 實驗한 結果 電流效率이 5V. 때보다 下降하나 電力能率は 反對로 높아짐을 Table 5. 로 알 수 있다.

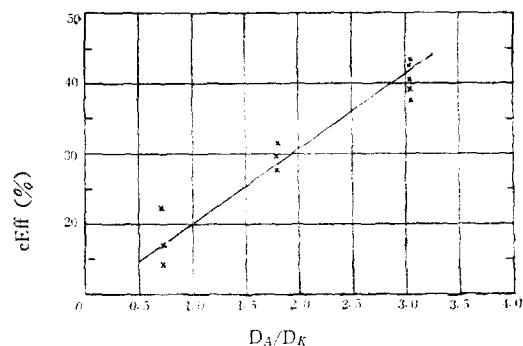


Fig. 13. 電流速度의 比와 電力能率

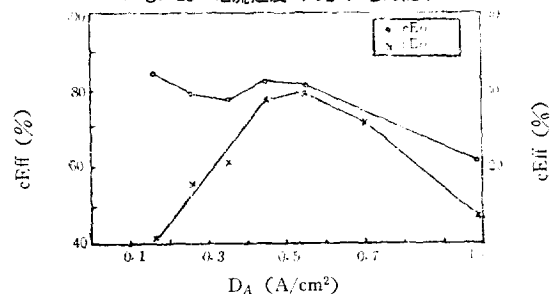


Fig. 14. 陽極電流密度와 電流效率 및 電力能率

Table 5.

Ex.	溫度(°C)	電解時間	cEff (%)	eEff (%)
3.8	-5	2	68.1	37.63
5.6	-5	2	83.98	33.19

[4-7] 溫도와 電流效率 및 電力效率

實驗 [4-5]에서 實驗한 溫度에 對한 電流效率은 溫度上昇에 따라 현저히 低下됨을 알 수 있다. 本 實驗에서와 같이 還元 防止劑를 添加하지 않을 경우, 特히 高率의 分解 및 還元이 되어 電流效率의 低下를 招來한다.

Table 6.

溫度(°C)	起始物質	銅增加量 (gr)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 量(gr)	cEff (%)	eEff (%)
-5	여름과 소금	5.328	15.7767	82.5	34.49
0	"	5.434	15.0862	77.06	32.21
5	여름과 소금들	5.152	13.6957	75.90	31.72
10	여름들	5.186	12.8590	68.98	28.83
25	합계 고정	5.870	12.8453	60.94	25.47

Table 7. 無隔膜法과의 比較

過硫酸	無 隔 膜 ^a		隔 膜	
	電解液 (g/l)	(NH ₄) ₂ SO ₄ 500g 陽極液 (H ₂ SO ₄ 10% 過硫酸) 陰極液 (H ₂ SO ₄ 230(約5.7N))	(NH ₄) ₂ SO ₄ 260(26%) H ₂ SO ₄ 200(約4N) (NH ₄) ₂ SO ₄ 230(23%) H ₂ SO ₄ 280(約5.7N)	
安	D ₁	a. 0.71	A. 0.7113	
의	(A cm ²)	b. 0.72	B. 0.4456	
			C. 0.4456	
電	電流濃度 (A/ml)	a. 3A/300ml	A. 8A/650ml	3.7A/350ml
解		b. 3.15A/300ml	B. 5A/650	C. 5A/650
製	電解時間 (hr)	a. 2(13°C)	A. 2(0°C)	
造	溫 度 (°C)	b. 1.5(5°C)	B. 1(5°C)	C. 1(-5°C)
	電流效率 cEff (%)	a. 78.5	A. 71.23	
		b. 96.1	B. 75.90	C. 93.04
	電力效率 eEff (%)	a. 32.0	A. 30.609	
		b. 38.0	B. 31.73	C. 43.43

*C. 陽極液을 硫酸飽和液(500gr/l)로 할 때

Table 7. 에서 나타난 것과 같이 無隔膜法의 電解液은 硫酸飽和液 및 還元防止劑를 槽液으로 使用하므로 大體로 電流效率이 本實驗보다 좋다. 그러나 飽和電解液은 電解 2시간 前後하여서 電流 效率이 急降下하여서 長時間 連續電解하는 不適當하고 또한 硫酸의 飽和로 因한 生成物(過硫酸)의 溶解度가 減少되어 一定한 濃度에 達하면 生成物의 結晶이 電解槽內에 析出되어 電解操作 및 連續의인 液運送에 支障을 招來하게 된다.

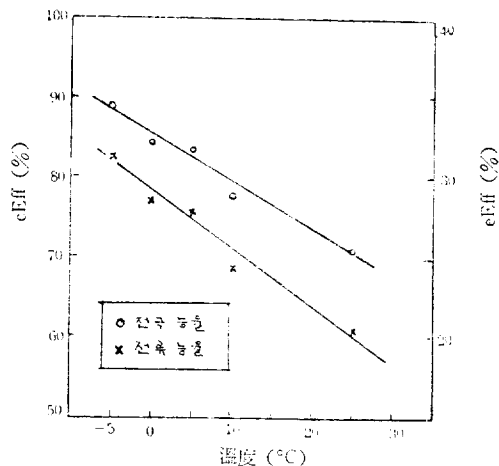
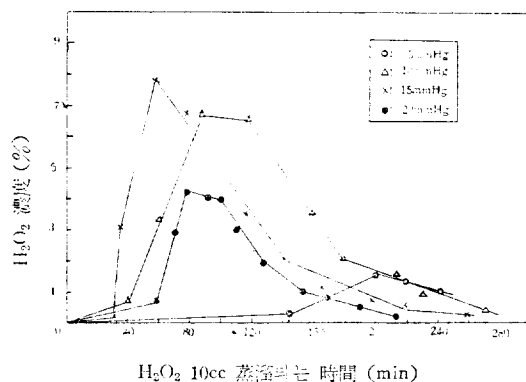


Fig. 15. 電流效率 및 溫度

Fig. 16. 蒸溜時間과 H₂O₂ 濃度

2. 加水分解 및 蒸溜

A. 實驗 2A-1에서 加水分解와 同時에 蒸溜에 對한 實驗結果를 Table 8. 과 Fig. 16. 에서 綜合檢討하여 보자.

Table 8. 은 眞空度에 따른 H₂O₂의 收率 및 時間을 各 眞空度에 따라 比較하는 同時에 加水 및 蒸溜의 熱源에 따른 收率을 檢討하였다.

Fig. 16. 은 10c.c. H₂O₂가 蒸溜되는 時間과 濃度, Fig. 17. 는 10分間에 溜出되는 H₂O₂의 量과 濃度를 Plot 한 것이다.

Table 8.

眞空度 (mmHg)	水浴溫度 (°C)	蒸溜時間 (min)	H ₂ O ₂ 溜出 量(c.c)	H ₂ O ₂ 平均 濃度(%)	H ₂ O ₂ 收率 (%)
5	50	218	200	0.9141	38.0
10	60	285	236	2.5592	98.45
15	85	293	223	2.5935	94.94
20	80	121	240	1.2792	95.00
25	70	104	240	1.8940	97.73

Table 8., Fig. 16. 에 圖示된 바와 같이 眞空度가 10mmHg 以下로 H_2O_2 를 蒸溜하는 收率은 極히 不良하고 10~20mmHg 에서는 良好하다. 20mmHg 로서 蒸溜하던 10mmHg 때보다 蒸溜時間이 빠르나 比較的 낮은 濃度の H_2O_2 가 回收된다. 水浴의 溫度는 可及的低溫으로 蒸溜하던 蒸溜器內에 殘存하는 H_2O_2 의 分解를 防止하여 좋은 收率(98.45%)을 가져 온다.

B. [實驗 2B-1]에서 實驗한 結果를 Table 9., Fig. 18. 로서 考察하던 아래와 같다.

Table 9.

眞空度 (mm Hg)	水浴溫度 (°C)	蒸溜時間 (hr)	H ₂ O ₂ 溜出 量 (c.c)		H ₂ O ₂ 濃度 (%)		H ₂ O ₂ 量 (gr)		H ₂ O ₂ 收率 (%)
			g	i	g	i	g	i	
10	50	3	85	175	0.2366	0.521	0.2011	0.4141	22.63
20	56	5	38.5	245	0.5746	0.9464	0.2212	2.3187	78.30
30	50	3	65	193	0.9586	0.4251	0.6231	1.4435	56.60
40	60	3	48	217	3.937	0.2993	1.8898	0.6485	81.98
50	70	3.5	20	234	9.3805	0.2739	1.8761	0.8216	89.12
55	80	3	18	340	11.8189	0.1517	2.1274	0.5158	99.7
62	70	4	18	165	10.5625	0.2467	1.9013	0.4071	85.0

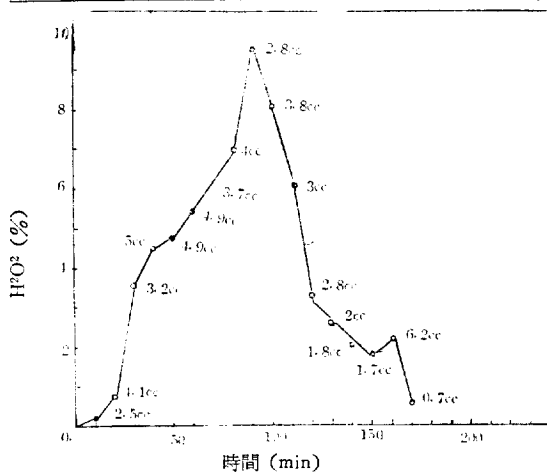


Fig. 17. 10分間 溜出되는 H_2O_2 量과 濃度

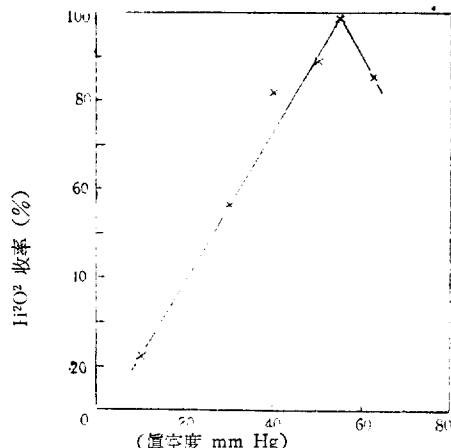


Fig. 18. 眞空度와 收率關係

Table 9. 와 Fig. 18. 에서 보는 바와 같이 眞空度가 55mmHg 로서 加水分解 및 蒸溜하는 것이 高濃度와 高率의 H_2O_2 收率을 얻을 수 있다. 眞空度가 20mmHg 以下가 되면 過酸化水素의 蒸氣가 發生되지 않고 原液內에 殘留되면서 時間이 經過함에 따라 熱 및 不純物(硫安 및 黃酸)로 말미암아 分解된다.

3. 濃 縮

Ⅲ의 實驗 3. 에서 實驗한 結果를 Table 10. 에서 綜合 檢討하고자 한다.

Table 10. 은 眞空度の 高低에 對한 過酸化水素의 濃縮濃度 및 損失率을 比較한 表이다.

Table 10.

眞空度 (mm Hg)	水浴溫度 (°C)	A 器內 蒸氣溫度 (°C)	塔上蒸 氣溫度 (°C)	蒸溜時間 (hr)	H ₂ O ₂ 의 濃度		損失率 (%)
					Feed (%)	Product (%)	
10	50	22.0	17	1 2/3	0.9464	9.4640	6.21
14	53	25.8	18.5	1	1.3398	6.6144	11.50
14	50	26.0	18.5	1.5	1.6790	21.2848	31.69
20	37	27.0	21.5	2.0	12.9410	33.2732	3.25
26	50	29	22.5	2.0	12.9410	56.7171	14.07
30	55	29.5	23.0	5.0	0.5544	5.0392	14.15
35	60	30.0	23.5	1 5/6	2.9800	38.3960	3.45
40	46	31.5	24.0	2	3.1629	31.1290	0.80
50~56	60~70	34~41	29~36	1	3.0760	21.310	1.03
70	65	37	33	1	2.9100	7.3100	9.33
90	80	40	35	1	1.9760	13.3960	12.86
94	75	41	35	1.5	1.9760	5.1780	15.16

Table 10. 에서와 같이 最少 損失率과 最大의 濃度로 短時間內 濃縮되는 條件은 40mmHg. 와 50~56mmHg 일 때이다.

한편 損失率은 14%라는 高率이나 12.9%에서 56.7%의 높은 濃度로 濃縮되는 點이 注目할만 하다.

一般的으로 같은 眞空度일 경우에도 水浴의 溫度가 높으면 比較的 短時間內에 濃縮되나 過酸化水素의 分解가 蒸溜器內에서 發生하여 損失率이 높아지고 反對로 水浴의 溫度가 낮으면 蒸溜率이 低下되어 長時間 蒸溜치 않으면 아니되므로 時間에 依한 過酸化水素의 分解도 考慮치 않으면 안되는 同時에 많은 動力도 消耗된다.

本 實驗結果로는 蒸溜器內의 蒸氣溫度보다 水浴의 溫度가 10~15°C 높으면 좋은 結果를 가져 왔다.

V. 結 論

1. 硫安濃도가 높은 電解液(飽和 및 420gr/l)을 電解하던 一般的으로 1時間 前後하여 電流效率이 좋으나(90% 以上) 電解時間이 經過할수록 電流效率이 低下되고, 따라서 電解液內에 過硫安結晶이 生成되며 電

解液處理가 困難하다. 그러므로 260gr/l의 硫安水溶液을 使用함으로써, 長時間 電解함에 그 効率을 保存할 수 있다. 卽 電解時間과 電流効率は 大體로 $3y - 5x + b$ (y; CE, x; temp, b; constant)의 直線으로 表示된다(Fig. 9).

2. 陽極 電流 密度(D_A)는 電解溫度 5°C 下에서 $0.5513\text{A}/\text{cm}^2$ 일 때에 電流効率が 77.95%, 電力効率 30.17%였고, $0.4456\text{A}/\text{cm}^2$ 일 때에 電流効率 77.06%, 電力効率 32.32%이었다(Fig. 14).

3. 陽極電流密度 對 陰極電流密度的 比(D_A/D_K)는 陽極이 陰極보다 클수록 좋고, 本 實驗에서는 3:1 일 때가 가장 좋았다(Fig. 12, 13).

4. 電解溫度는 電流効率에 크게 영향을 미치며, 溫度가 낮을수록 좋다.

5. 飽和電解液을 使用한 隔膜式과 無隔膜式과의 電流効率は 大差없으나 非飽和電解液을 使用할 때에는 隔膜式이 一般的으로 効率が 낮다. 그러나 硫安이 적게 使用되고, 液相으로 電解를 繼續할 수 있는 長點이었다.

6. 加水分解 및 過酸化水素의 蒸溜結果는 아래와 같다.

가. 一般的으로 高眞空下에서 蒸溜하면 蒸溜時間

이 길어진다(Table. 8).

나. 一般的으로 1~2時間 사이에 높은 濃度の H_2O_2 가 溜出된다(Fig. 16, 17).

다. 55mmHg. 에서 3時間 蒸溜하여 11.819% H_2O_2 를 99.7%의 收率로 얻었다(Table 9, Fig. 18).

7. 濃縮結果는 아래와 같다.

가. 約 3% H_2O_2 를 約 30%로 濃縮하는데 40mm Hg. 로 2時間 蒸溜하여 0.8%의 損失이 났다(Fig. 18).

나. 約 12% H_2O_2 를 約 56% 以上으로 濃縮하는데 20mmHg. 로 2時間 蒸溜하여 約 14%의 損失이 났다.

參 考 文 獻

- 1) Schumb, Satterfield, Wentworth; Hydrogen Peroxide, 145, Reinhold No. 128 April (1955).
- 2) Zetoes; Chem. Eng. Vol. 58, 114, Apr-June (1959)
- 3) " ; Chem. Eng. Vol. 58, No. 4, 114 (1951)
- 4) 田中正三郎; 電氣化學實驗法, 內田老鶴用(昭和 32)
- 5) W.D. Buncraf; Trans. Electrochem. Soc., 71, 192 (1937)
- 6) 宋 啓淳; 過酸化水素에 關한 研究, 延世大學院 40 (1959)