

Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 제거의 최적 반응 조건

진 상 기 · 차 진 명* · 이 인 화** · 윤 석 진*** · 김 시 옥**

조선대학교 화학과, *유전공학과, **환경학과, ***화학교육과
(1995년 10월 17일 접수, 1995년 12월 20일 채택)

Optimum Conditions for Removal of Hydrogen Sulfide Using Fe-EDTA Complex

Sang-Gi Jin, Jin-Myeong Cha*, In-Wha Lee**, Suk-Jin Yoon***, and Si-Wouk Kim**

Dept. of Chemical, *Dept. of Genetic Eng., **Dept. of Environmental Science,

***Dept. of Chemical Education, Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

(Received October 17, 1995, Accepted December 20, 1995)

요 약 : Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 제거의 최적 반응 조건을 기포탑 반응기에서 조사하였다. 착물의 농도가 증가할수록 황화수소 산화 반응에서 전환량은 증가하였고 pH 변화와 Fe 농도는 완만하게 감소하였으며 elemental sulfur의 생성량은 증가하였다. 또한 황화수소는 0.05M 이상의 착물 농도에서 효율적으로 제거되었다. pH에 따른 황화수소 산화 반응에서 pH는 착물의 안정도에 중요한 인자이고 반응 중 최적 pH 범위는 8.5~9.5이었다. [EDTA]/[Fe] 비가 증가할수록 황화수소 산화 반응의 전환량은 증가하였고 반응 중 EDTA 농도가 감소하면 FeS로 침전이 촉진되어 전환량은 감소하였다. 즉 EDTA 농도가 증가될수록 Fe-EDTA 착물이 안정되어 전환량이 증가하였다.

Abstract: The optimum conditions for the removal of hydrogen sulfide by Fe-EDTA complex in the bubble column reactor were investigated. As the concentrations of the complex increased, the conversion rate of hydrogen sulfide increased, while Fe concentration and pH were stably decreased and the amount of elemental sulfur produced was also increased. Hydrogen sulfide was removed efficiently when the concentration of Fe-EDTA complex was maintained more than 0.05M. pH acts as an important factor for the stability of complex in the oxidation of hydrogen sulfide and optimum pH range was 8.5~9.5. As the molar ratio of EDTA : Fe was increased, the conversion rate of hydrogen sulfide became stable. However, the rate was decreased due to the precipitation of FeS when the concentration of EDTA was decreased. As the concentration of EDTA increased, the conversion rate of hydrogen sulfide increased due to the high stability of Fe-EDTA complex.

1. 서 론

급속한 사회 발전 및 인구 증가와 더불어 산업화, 도시화가 가속화되면서 산업 활동에 따른 부산물인 환경 오염이 날로 심각해지고 있다. 특히 각종 화학 공장에서 대기 중으로 배출되는 황산화물인 황화수소는 산성비의 원인이면서 악취 가스의 주성분이기 때

문에 이를 제거하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 황화수소는 환경 법규에 대한 규제가 강화되면서 여러 산업장의 탈황 시설 설치가 요구되는 시점에서 황화수소 제거에 관한 국내의 기술 수준은 극히 초보 단계에 머무르고 있어 이에 대한 연구가 시급한 실정이다. 탈황제거 공정은 대기 중으로 방출되는 황화수소를 제거하는 것으로 가스상의 황화수소를 습식

선택 제거법으로 분리하여, Clause 반응에 의해 elemental sulfur로 제거하는 방법이 사용되어지고 있다 [1-2]. 그러나 이들 공정의 경우 연소에 의해 최종 처리되므로 아황산 가스의 생성 및 불완전 연소의 단점이 있어 바람직한 방법이 되지 못하고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 연구의 한 가지 방법으로 금속 킬레이트제인 액상 촉매를 이용하여 황화수소를 elemental sulfur로 산화시키는 연구가 진행되고 있다. 액상 금속 킬레이트 촉매를 이용한 황화수소의 화학적 제거에서 황화수소 가스는 액상 착물 용액으로 용해되고, 용해된 황화수소는 산소와 반응하여 elemental sulfur와 물로 전환된다. 황화수소 제거에 현재까지 주로 이용되어 오고 있는 금속으로는 독성이 없고 환경에 무해한 Fe와 킬레이트로는 EDTA, NTA 등이 사용되고 있고 Hartley 등에 의해 처음 소개되었다[3].

황화수소 산화 반응에 이용되고 있는 Fe 착물의 종류는 Fe-EDTA(ethylenediamine tetraacetic acid), Fe-NTA(nitriilotriacetic acid), Fe-HEDTA(hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid), Fe-DTPA(diethylenetriaminepentaacetic acid) 등이 있다[4-6]. 그러나 이들 Fe 착물 촉매를 이용한 황화수소 제거 반응에 관한 연구는 주로 저 농도의 황화수소 영역에서 순간 반응에 대한 속도론과 물질 전달 측면에 관한 연구들로 이루어져 있고, 장시간에 걸친 연속적인 반응에 있어서 촉매의 분해 및 반응의 최적 상태에 관한 연구들은 부족한 실정이다[7-11].

본 연구에서는 중심 금속을 Fe, 킬레이트로는 EDTA를 사용하고자 한다. EDTA는 전이 금속과 가장 안정한 착물을 형성하는 다섯 개의 고리를 가지는 여섯 자리 리간드로서 Fe과 1:1의 착물을 형성하며, Fe-chelate의 안정도 상수($\log k_f$)는 Fe³⁺-EDTA는 25.1, Fe²⁺-EDTA 14.3으로서 FeS의 침전을 효과적으로 방지할 수 있다[12-14]. 여기서 Fe²⁺-EDTA는 6배위 결합을 하나, Fe³⁺-EDTA에서 Fe³⁺는 7배위 결합을 하는데 EDTA에 있는 4개 산소와 2개의 질소에 배위 결합하고 나머지 한 개는 산성 영역에서는 H₂O 그리고 알칼리 영역에서는 OH⁻와 결합한다[15-21].

본 연구에서는 Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 산화 반응 중 Fe-EDTA 착물의 농도 변화에 따른 pH 변화와 반응이 진행됨에 따른 Fe 농도의 변화 및 생성된 elemental sulfur의 양을 조사하고자 한다. 또

한 황화수소 산화 반응이 진행되는 동안 초기 pH에 따른 황화수소 전환량과 pH 변화를 조사하고, [EDTA]/[Fe] 비에 따른 pH와 Fe 농도 변화 및 elemental sulfur의 생성량 등에 미치는 여러 가지 반응 인자를 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

반응에 사용한 시약으로 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 Na₂EDTA·2H₂O는 순도 99% GR급의 Yakuri pure chemical사 제품을, Na₂CO₃ 및 NaOH는 순도 97%인 동양화학사의 제품을 사용하였다.

2.2. Fe 착물의 제조

Fe-EDTA 착물의 제조 방법은 증류수 700ml에 Fe(NO₃)₃·9H₂O를 용해시킨 후 EDTA를 첨가하여 Fe-EDTA 착물을 형성시킨 다음 여기에 Na₂CO₃를 가하여 pH를 조절하였으며, 증류수로 1000ml가 되도록 하였다[22-23]. 800ml Fe-EDTA 착물 용액을 취하여 반응기에 주입한 후 황화수소 산화 반응을 수행하였고, pH 조절은 1.0M NaOH 용액으로 매시간 정량적으로 주입하면서 사용하였다.

2.3. 반응 장치 및 실험 방법

황화수소 산화 반응은 기포탑 반응기를 사용하였으며, 반응 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 투명한 아크릴 원통관으로 제작하였으며, 제원은 하부내경 57mm, 상부내경 85mm, 높이 620mm이었다. 반응기에 고 농도 황화수소가 주입되기 때문에 공기에 의한 물질 전달을 용이하게 하기 위하여 반응기 하부 10mm 지점에서 공기를 주입하였고 20mm 지점에서는 황화수소 가스가 주입되도록 제작하였다. 반응에 사용된 황화수소는 순도 99.99%로서 35ml/min의 속도로 주입하였다. 황화수소 산화 반응 후 환원된 Fe(II) 착물의 산화를 위하여 사용된 산소는 공기 압축기를 사용하여 2ℓ/min의 속도로 주입하였는데, 황화수소와 공기의 유량은 mass flow meter(Sierra 902C-PE, USA)로 조절하여 사용하였다.

2.4. 황화수소 농도 분석

Fe 착물에 황화수소가 산화 반응된 후 제거되지 못하고 유출되는 50ppm 이하의 저농도의 황화수소

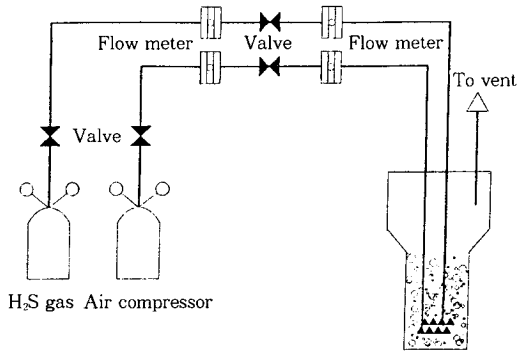


Fig. 1. Schematic diagram of the bubble column reactor.

의 농도는 측정 범위가 0~50ppm인 황화수소 측정기(Komyo Mb-500, Japan)로 측정하였으며, 50ppm 이상 황화수소 농도는 Gastec사의 황화수소 측정용 검지관인 4LL(1~60ppm), 4M(5~250ppm), 4H(100~2000ppm) 및 4HH(0.1~2%)를 사용하여 5회 측정된 값을 평균하여 계산하였다. 또한 유출되는 미량의 황화수소는 gas chromatography(GC)를 이용하여 측정하기도 하였는데, GC(Shimadzu GC-14B)는 TCD를 장착한 packed column에 충전물로는 HayeSep D(100/120mesh, 10ft×1/8")를 사용하였으며, 컬럼 온도 80℃, 주입기 온도 200℃, 검출기 온도 200℃, 전류 100mA로 고정하였으며, 운반 가스로는 헬륨을 이용하였고 30ml/min의 속도로 용출시켰다.

2.5. pH 및 착물 분석

착물의 안정도에 영향을 미치는 pH를 측정하기 위하여 반응 시간의 경과에 따라 매 시간마다 pH를 측정하였는데, TOA electronics사의 pH/ion meter를 사용하였다. 그리고 pH 변화에 따른 착물 화학종의 변화를 고찰하기 위하여 분광광도계(Hewlett Packard, HP 8452A UV)를 사용하여 흡수 파장을 관찰하였다.

2.6. Fe 농도 및 생성된 elemental sulfur

반응이 진행됨에 따른 손실된 Fe 농도 변화를 관찰하기 위하여 10시간 간격으로 시료를 채취하여 ICP(Jobin Yvon Jy 70 Plus ICP, Japan)로 조사한 표준 곡선과 비교하여 Fe의 농도를 분석하였다. 반응

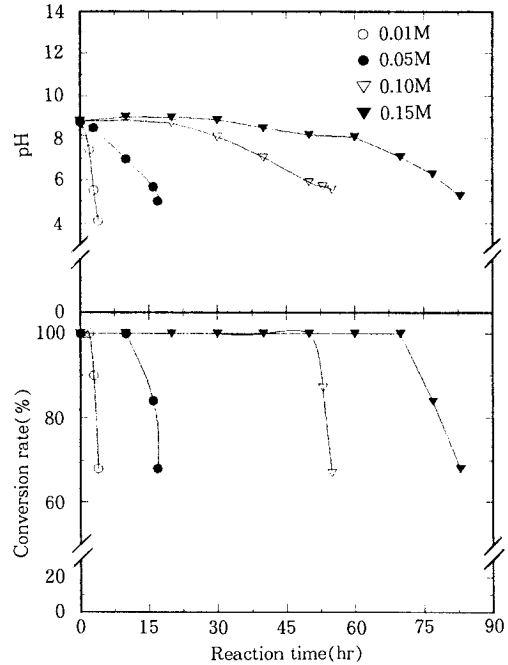


Fig. 2. Effect of Fe-EDTA concentration on pH and conversion rate of hydrogen sulfide.

중 생성된 elemental sulfur는 10시간 간격으로 반응기에서 제거하여 100℃에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fe-EDTA 착물의 농도에 따른 황화수소 산화 반응

Fe-EDTA 착물의 농도가 황화수소 산화 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Fe와 EDTA의 농도비를 1:1로 하고 Fe-EDTA 착물 농도에 따른 황화수소 산화 반응 중 반응 시간에 따른 pH 변화, Fe 농도 변화 및 생성된 elemental sulfur 양을 조사하였다.

Fe-EDTA 착물 농도에 따른 황화수소 산화 반응은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 Fe-EDTA 착물의 농도가 증가함에 따라 황화수소 전환량은 증가하였으며, 반응 중 pH의 변화는 완만한 감소의 경향을 보였다. 또한 Fig. 3에 나타난 바와 같이 반응이 진행됨에 따른 Fe 농도 변화도 착물의 농도가 증가할 때 완만한 감소의 경향을 보였다. 착물 농도에 따른 elemental sulfur로의 생성량은 Fig. 4에 나타난 것처럼

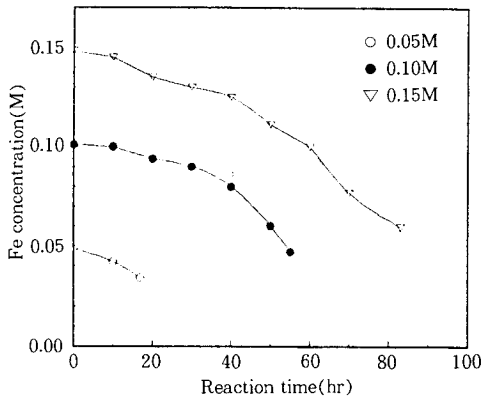


Fig. 3. Changes of Fe concentration from Fe-EDTA during the oxidation of hydrogen sulfide.

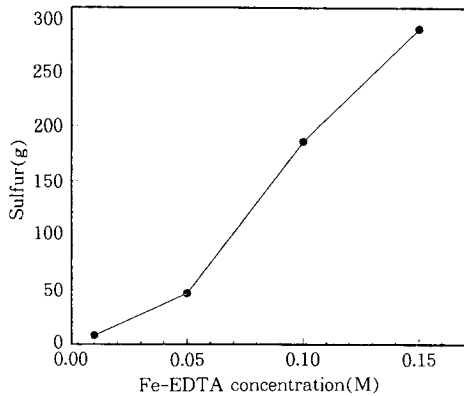
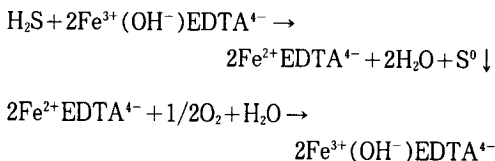


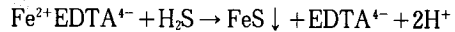
Fig. 4. Production of elemental sulfur from the oxidation of hydrogen sulfide according to the Fe-EDTA concentration.

착물 농도가 0.01~0.05M 사이에서는 착물의 농도가 2배 증가할 때 elemental sulfur로의 생성량은 2.2배 증가하였고, 착물 농도가 0.05~0.15M 사이에서는 착물 농도가 2배 증가할 때 elemental sulfur로의 생성량은 4.1배 증가하였으며 이의 결과는 황화수소 산화 반응에서 elemental sulfur로의 생성량이 착물 농도에 비례하여 증가됨을 보여 주고 있다.

Fe-EDTA 착물에 의한 황화수소 산화 반응 mechanism은 아래와 같다.



황화수소가 Fe 착물 수용액과 산화-환원 반응에 의해 정상적으로 반응하면 이론적으로 pH 변화는 나타나지 않는다. 그러나 Fig. 2에 나타난 바와 같이 Fe-EDTA 착물 농도에 따른 황화수소 산화 반응에서는 반응이 진행됨에 따라 착물 용액의 pH는 감소하고 있다. 이의 결과는 반응 중 Fe 착물의 분해에 의해 생성된 Fe²⁺와 황화수소 산화 반응 중 생성된 S²⁻가 반응하여 FeS로 침전되므로 아래와 같은 반응에 의하여 pH가 감소하게 된다.



위의 실험 결과를 종합해 보면 Fe-EDTA 착물 농도에 따른 황화수소 산화 반응은 반응이 진행됨에 따라 착물의 pH가 급격히 감소하는 점에서 황화수소 산화 반응 전환율이 급격히 감소하였고, 착물 용액의 pH 변화도 착물 중의 Fe 농도 변화와 거의 유사한 경향을 보여주었으며, 반응 중의 Fe 농도 변화는 착물 용액의 pH에 영향을 미치고 있었다.

따라서 Fe-EDTA 착물 농도에 따른 황화수소 산화 반응을 수행하기 위해서는 Fe 착물의 농도가 증가할수록 황화수소 산화 반응이 안정하게 수행되므로, 효율적인 황화수소 산화 반응을 수행하기 위해서는 착물 농도 증가에 따라 황 제거율이 큰 0.05M 이상의 착물 농도에서 산화 반응을 진행하는 것이 효과적이라 생각된다.

3.2. 초기 pH 변화에 따른 황화수소 산화 반응

Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 산화 반응에서 최적 pH를 알아보기 위하여 0.1M의 Fe-EDTA 착물의 초기 pH를 6.75, 7.78, 8.81 및 9.32로 변화시키면서 반응에 따른 전환량과 pH 변화 및 생성된 elemental sulfur 양을 조사하였다. 초기 pH 변화에 따른 황화수소 산화 반응은 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었으며 초기 pH가 6.75에서 8.81까지는 pH가 증가됨에 따라 전환량과 생성된 elemental sulfur 양은 증가하지만 pH 9.32에서는 pH 증가에 따른 전환량과 elemental sulfur 생성량이 감소하였다. 초기 pH에 따른 황화수소 산화 반응에서 초기 pH가 6 이하에서는 황화수소를 전혀 제거하지 못하였으나 pH가 증가할수록 산화 반응에 대한 전환량은 증가하다가 초기 pH가 8.81에서 최대 제거율을 보여주었다. 그러나 pH 8.81 이상에서는 pH가 증가됨에 따라 전환량은 증가하지 못하고 오히려 pH의 증가가 전환량을 감소

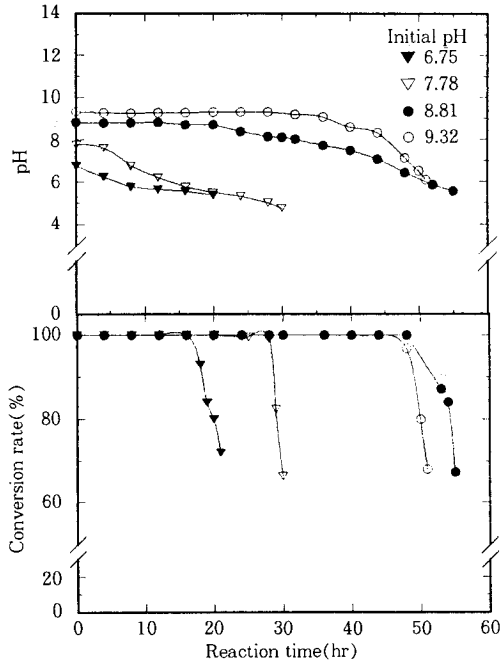


Fig. 5. Changes of pH and conversion rate of hydrogen sulfide at various initial pH.

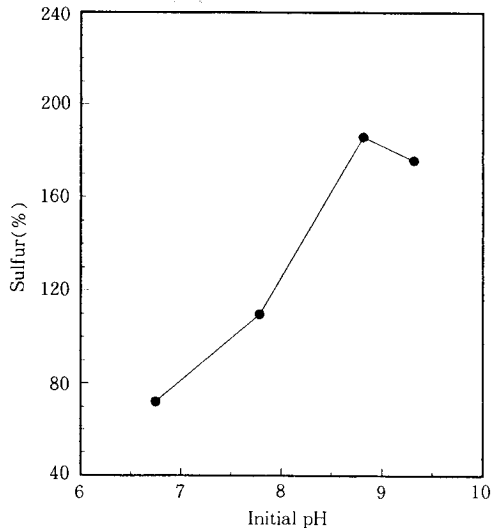


Fig. 6. Production of elemental sulfur from the oxidation of hydrogen sulfide at various initial pH at 0.1M Fe-EDTA.

시키는 작용을 가져왔다.

황화수소 산화 반응에서 pH 8.81을 중심으로 pH

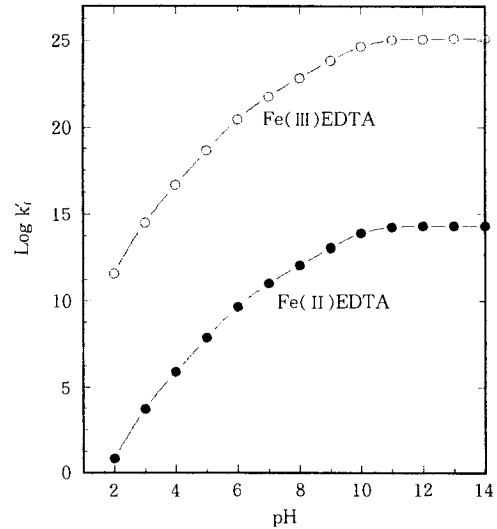


Fig. 7. The effective formation constant of Fe-EDTA at various pH.

가 감소됨에 따라 황화수소 산화 반응의 전환율과 elemental sulfur의 생성량이 감소하는 이유는 착물의 유효 형성상수와 반응에 관여하는 착물의 화학종으로 설명할 수 있다. 먼저, 유효 형성상수 측면에서 살펴보면 Fig. 7에서 보는 바와 같이 pH가 감소할수록 Fe-EDTA의 유효 형성상수는 낮아지므로 Fe 착물 결합이 파괴되어 착물 용액 중에 존재하는 S^{2-} 와 Fe^{2+} 의 반응에 의해 FeS로 침전이 증가되어 용액 중의 착물 농도가 급격히 낮아지므로 황화수소 산화 반응에 따른 반응성이 감소하기 때문이다[8]. 또한 착물의 화학종 측면에서 살펴 보면 Fe-EDTA는 pH에 따라 착물의 화학종이 변하는데 산성 영역에서는 7배위로 $[Fe^{3+}(H_2O)EDTA^{4-}]$ 형태로 존재하지만 알칼리 영역에서는 $[Fe^{3+}(OH^-)EDTA^{4-}]$ 형태로 존재하게 된다. 이들 결과는 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 분광광도계를 이용하여 흡수 파장을 조사해 본 결과는 Bull [16] 등이 보고한 결과와 일치하였다[5, 11, 16-21]. 또한 pH 변화에 따른 착물의 화학종은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이[8] 황화수소 산화 반응 중 pH 9를 기준으로 하여 pH가 감소할수록 착물 농도 중 황화수소 산화 반응종인 $[Fe^{3+}(OH^-)EDTA^{4-}]$ 농도가 급격히 감소하여 황화수소와 효율적으로 반응하지 못하게 된다. 또한 pH 8.81 이상에서 반응성이 감소하는 이유는 착물의 유효 형성상수는 증가하지만 pH

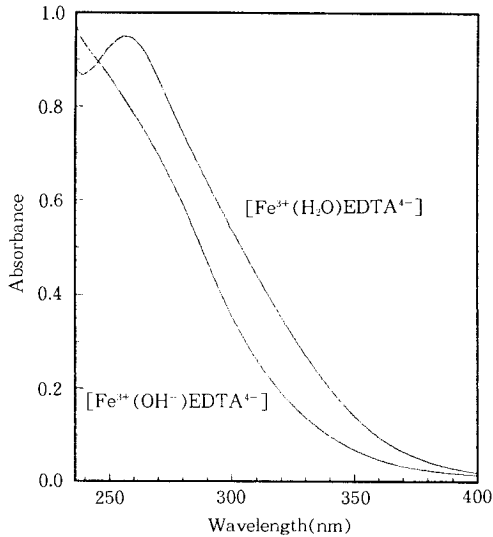


Fig. 8. Absorption spectra of Fe-EDTA at various pH.

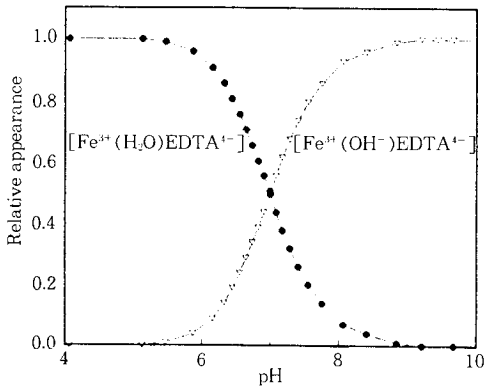


Fig. 9. Relative appearance of ferric EDTA at various pH.

가 증가할수록 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 생성이 가속화되어 착물의 농도가 낮아지기 때문이다. 이러한 결과는 Koch [24]과 Wubs[8] 등이 보고한 황화수소 산화 반응에서 $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)\text{EDTA}^{4-}]$ 가 황화수소 산화 반응의 주된 반응종이고 $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})\text{EDTA}^{4-}]$ 는 황화수소의 제거에 관여하지 않는다는 보고와 일치하고 있다.

이들 실험 결과를 종합해 보면 Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 산화 반응 중 최적 pH 범위는 8.5~9.5이었다. 이는 지금까지 Lee[22], Wubs와 Be-nackers[7-8] 및 Asai[4] 등이 보고한 Fe 착물을 이용한 황화수소 산화 반응의 최적 pH가 6~8보다

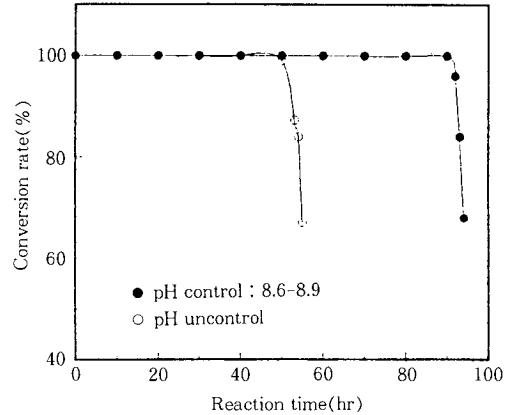


Fig. 10. Comparison of conversion rate of hydrogen sulfide from pH controlled reaction with that of uncontrolled one at 0.1M Fe-EDTA.

는 다소 염기성 범위로 나타났다. 이처럼 최적 pH가 다소 차이를 보인 이유는 지금까지 보고한 연구자들은 황화수소를 저농도 범위에서 산화 반응을 수행하였기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 본 연구에서 황화수소를 고농도로 주입하여 산화 반응을 수행하였기 때문에 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 생성에 따른 착물의 농도 감소보다는 FeS 의 생성에 따른 착물의 농도 감소가 더 지배적인 인자로 작용하였기 때문에 착물의 유효 형성상수가 높은 pH 영역에서 반응을 진행하는 것이 착물 농도 감소를 억제하는 인자로 작용하였다.

또한, Fig. 10의 결과는 pH 조절이 황화수소 산화 반응의 반응성 향상 인자로 작용하고 있음을 나타내고 있다. 먼저 0.1M Fe-EDTA 착물 농도에 1.0M NaOH 용액을 매시간 정량적으로 주입하면서 pH를 8.6~8.9로 조절한 다음 황화수소 산화 반응을 수행한 결과 pH를 조절하지 않고 반응을 수행한 것보다 1.7배 정도 반응성이 향상되었음을 보여주었다.

따라서 Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 산화 반응에서 pH는 착물의 상태를 예측할 수 있는 중요한 인자이며, pH가 감소함에 따라 착물의 유효 형성상수는 낮아지게 되어 FeS 로 침전이 가속화되므로 황화수소 산화 반응 중 pH 조절이 반응성을 향상시키는 중요한 인자로 작용하고 있다는 것을 알 수 있었다.

3.3. [EDTA]/[Fe] 비에 따른 황화수소 산화 반응

EDTA와 Fe는 1:1로 착물을 형성하므로 착물 용액 중 Fe의 농도는 고정하고 EDTA 농도 증가가 황

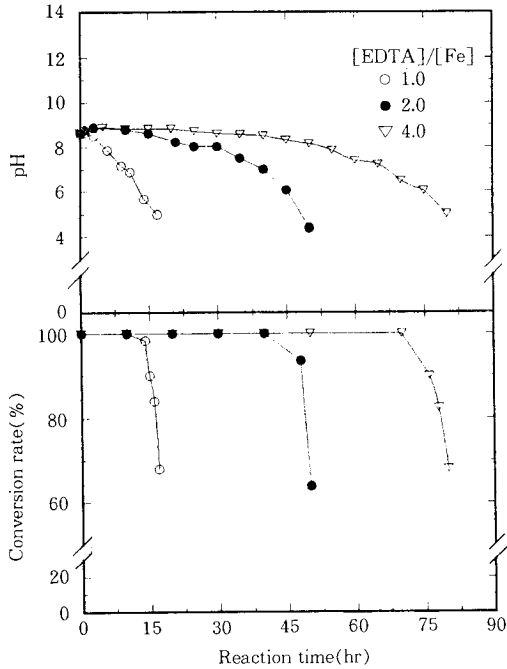


Fig. 11. Effect of EDTA concentrations on pH and conversion rate of hydrogen sulfide at 0.05M Fe.

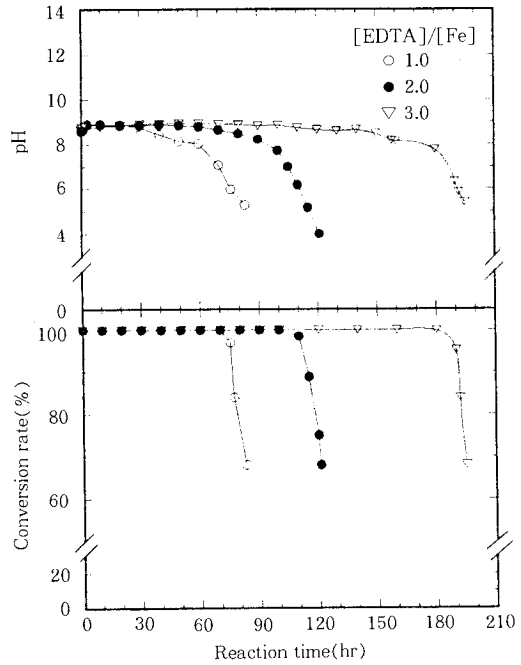


Fig. 12. Effect of EDTA concentrations on pH and conversion rate of hydrogen sulfide at 0.15M Fe.

화수소 산화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 11과 Fig. 12에 나타난 바와 같이 0.05M과 0.15M의 Fe 농도 중 EDTA/Fe 농도비가 증가할수록 황화수소 산화 반응에 대한 전환량은 증가하였고, pH 변화는 완만한 감소의 경향을 보였다. 또한 Fig. 13에 나타난 것처럼 EDTA/Fe 농도비가 증가할수록 Fe의 농도 변화도 완만한 감소의 경향을 보였다. 이러한 연구 결과는 리간드가 분해된다는 Hartley[5] 등의 보고와 같이 Fe-chelates를 이용한 황화수소 산화 반응에서 착물 중 EDTA가 분해되어 농도가 감소하면서 FeS로 침전이 촉진되므로 전환량이 감소하지만 착물 용액 중 EDTA가 고 농도로 존재하면 Fe-EDTA 착물 형성을 안정하게 유지해주므로 황화수소 산화 반응의 전환량은 증가된다. 또한 Fe와 착물을 형성하지 않는 과량의 EDTA는 그 자체로 완충제의 역할을 하기 때문에 Schugar[25] 등이 보고한 바와 같이 반응 중 pH 변화를 안정하게 유지해 주므로 황화수소 산화 반응의 반응성이 향상될 것이라 생각된다. 한편 EDTA/Fe 농도비가 증가함에 따라 생성된 elemental sulfur는 Fig. 14에 나타난 것처럼

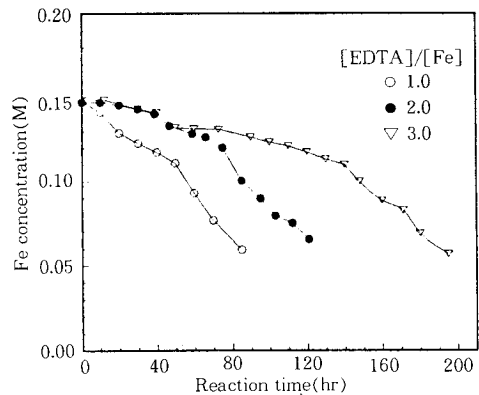


Fig. 13. Changes of Fe concentration by the adding of EDTA at 0.15M Fe.

0.05M Fe 농도에서는 EDTA/Fe 농도비가 1~2배 사이에서, 0.15M Fe 농도에서는 EDTA/Fe 비가 2~3배 사이에서 elemental sulfur 생성량이 최대로 증가하였다. 이들 연구 결과는 Wubs[7-8]가 보고한 바와 같이 황화수소의 산화 반응에서 ligand/Fe의 최적 농도비가 1.1~1.6이라는 것에도 일치하고 있다.

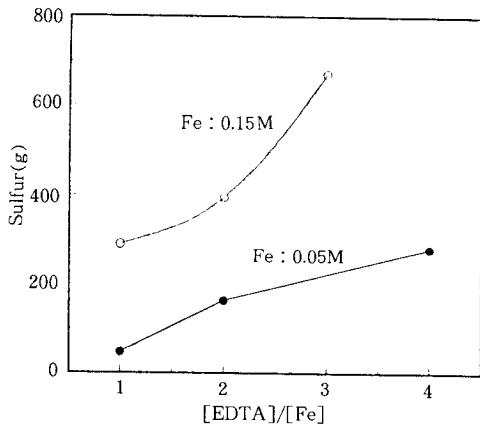


Fig. 14. Production of elemental sulfur from the oxidation of hydrogen sulfide at various molar ratio of EDTA/Fe.

4. 결 론

Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 산화 반응의 최적 반응 조건을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fe-EDTA 착물의 농도가 증가할수록 황화수소 산화 반응에 대한 전환량과 elemental sulfur의 생성량은 증가하였으며 pH와 Fe 농도는 완만한 감소의 경향을 보였다. 즉, 착물의 농도가 증가할수록 황화수소 산화 반응이 안정하게 되므로 효율적인 황화수소 산화 반응을 수행하기 위해서는 0.05M 이상의 착물 농도가 반응에 적절한 농도였다.

2. 초기 pH에 따른 황화수소 산화 반응에서 초기 pH가 6 이하에서는 황화수소를 전혀 제거하지 못하였으나, pH가 증가할수록 산화 반응에 대한 전환량이 증가하였고 초기 pH 8.81에서 최대 제거율을 보여주었다. pH 8.81 이상에서는 pH 증가가 황화수소 산화 반응에 대한 전환량을 증가시키지 못하였으며, 오히려 pH 증가는 전환량을 감소시켰고 황화수소 산화 반응 중 pH를 조절할 경우 산화 반응성은 1.7배 증가하였다. 그러므로, 고 농도 황화수소 산화 반응 중 초기 pH는 착물의 안정도를 유지하는 중요한 인자이며 반응 중 최적 pH 범위는 8.5~9.5이었다.

3. [EDTA]/[Fe] 비를 변화시키면서 황화수소 산화 반응을 수행한 결과 EDTA 농도가 감소하면 FeS로 침전이 촉진되므로 전환량은 감소하였다. 그러나 착물 용액 중 EDTA가 고 농도로 존재할 때는 Fe-

EDTA 착물 형성을 효율적으로 유지해 주므로 전환량은 증가하였다. 또한 Fe와 착물을 형성하지 않는 EDTA는 완충제의 역할을 하기 때문에 반응 중 pH 변화를 안정하게 유지시키므로 황화수소 산화 반응의 반응성을 향상시킨다. 또한, [EDTA]/[Fe] 비가 증가할수록 반응성이 증가하였으며, 0.05M Fe의 경우 [EDTA]/[Fe]가 1~2배 사이에서, 0.15M Fe의 경우 [EDTA]/[Fe]가 2~3배에서 전환량이 최대로 증가하였다.

감 사

본 연구 결과는 '94년도 조선대학교 교내 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. H. Borgwardt and N. F. Roache, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 742(1984).
2. L. C. Hardison, *Chem. Eng.*, **11**, 62(1985).
3. W. Hartley, R. S. Craig, and R. H. Sapiro, *U. K. Ltd. Ger.*, **1,091,696**, Oct. 27(1960).
4. S. Asai, Y. Konish, and T. Yabu, *AIChE.*, **36**, 1331(1990).
5. R. L. Gustafson and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 576(1963).
6. H. Hikita, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 607(1975).
7. H. J. Wubs and A. A. C. M. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2580(1993).
8. H. J. Wubs and A. A. C. M. Beenackers, *AIChE.*, **40**, 433(1994).
9. E. R. Brown and J. D. Mazzarella, *Electroanal. Chem.*, **22**, 173(1987).
10. E. Sada, H. Kumazawa, and M. Hiroshi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1468(1987).
11. A. Mehra and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1071(1988).
12. N. H. Clark and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **27**, 1297(1988).
13. D. T. Sawyer and J. M. Mckinnie, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4191(1960).
14. A. E. Martell and R. M. Smith, "Critical Stability Constants", *Plenum Press New York*, **1**, 204

- (1974).
15. L. C. Mardison and D. E. Rawshaw, *ARI Technologies, Inc., Palatins*, III(1992).
 16. C. Bull, G. J. McClune, and J. A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5290(1983).
 17. G. J. McClune, J. A. Fee, J. A. McCluskey, and J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5220(1977).
 18. J. Butler and B. Halliwell, *Arch. Biochem. Biophys.*, **218**, 174(1982).
 19. Y. A. Ilan and C. Czapski, *Biochem. Biophys. Acta*, **498**, 386(1977).
 20. G. R. Buettner, T. P. Doherty, and L. K. Patterson, *FEBS Lett.*, **158**, 143(1983).
 21. J. P. Fackler, F. J. Kristine, A. M. Mazany, T. J. Moyer, and R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.*, **24**, 1857(1985).
 22. I. W. Lee, *J. of KSEE*, **15**, 415(1993).
 23. J. M. Cha, G. S. Cha, and I. W. Lee, *J. of KSEE*, **17**, 512(1995).
 24. S. Koch, G. Ackermann, and K. Schuller, *Z. Chem.*, **26**, 339(1986).
 25. H. J. Schugar, A. T. Hubbard, F. C. Anson, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 71(1969).