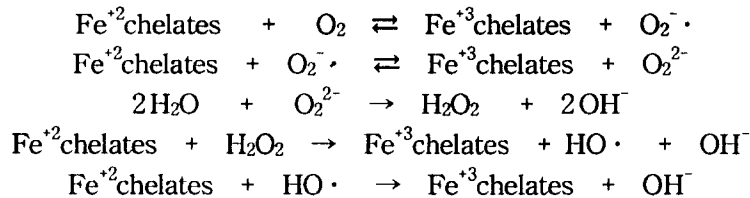


철 킬레이트 착물의 황화수소 산화반응에 따른 분해 기작

차진명·기민희·이인화
조선대학교 환경학과

황화수소를 액상에서 제거하기 위하여 철 킬레이트를 처음 촉매로 이용한 것은 Hartly 에 의해 1962년 영국에서이며 이후 여러 가지 킬레이트제를 이용한 연구가 계속적으로 진행되어 오고 있다. 그러나 철 킬레이트 화합물을 이용한 황화수소 산화반응은 속도론적 측면과 물질 전달에 관한 집중적인 연구가 있으나 연속적인 산화반응을 통한 촉매의 분해기작에 관한 연구는 빈약한 실정이므로 본 연구에서는 황화수소 산화반응중 철 킬레이트 촉매중 킬레이트 분해를 중심으로 연구해 보았다.

철 킬레이트 화합물을 이용한 황화수소 제거에서 가장 큰 문제점은 철 킬레이트 화합물의 “unstable”과 철 산화물의 침전 현상이다. 그러나 이에 따른 철 킬레이트 화합물의 불안정성과 철 침전물에 대한 확실한 기작에 대한 설명은 아직까지는 명확하게 밝혀지지 않았다. 그러나 지금까지 보고된 철 킬레이트 분해기작을 식으로 정리해보면 다음과 같다.



산소에 의한 철 킬레이트의 산화 과정에서는 Fenton 산화반응과 같은 superoxide radical ion($\text{O}_2^{\cdot-}$)과 hydrogen peroxide가 발생하고 이 hydrogen peroxide는 다시 hydroxyl radical($\text{HO}\cdot$)로 된다. 또한 hydroxyl radical과 hydrogen peroxide는 대부분의 유기 금속을 산화시킬 수 있다고 예상하고 있다.

현재까지는 철 킬레이트 화합물의 분해에 따른 생성된 킬레이트 손실은 황화수소 산화 단계에서 생성된 sulfur slurry와 함께 폐기하면 되기 때문에 중요한 문제로 생각하지 않았다. 그러나 장시간 반응을 수행하기 위해서는 철 킬레이트 화합물의 손실을 방지하는 것이 중요한 문제로 나타났다. 즉 소규모 단위 공정에서는 철 킬레이트 손실이 크게 문제가 되지 않으나 장시간 대규모 운전에서는 철 킬레이트 손실이 문제점으로 나타났다.

그러므로 본 연구에서는 Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 산화반응에서 철 킬레이트의 분해 원인에 대한 결론을 요약하면 다음과 같다. 황화수소 산화반응 중 착물의 활성이 감소하는데 그 이유는 pH가 낮은 산성 영역에서는 FeS의 생성 때문이며 pH가 높은 알칼리 영역에서는 Fe(OH)₃의 생성 때문이었다. 또한, Fe²⁺EDTA⁴⁻를 산소에 의해 Fe³⁺EDTA⁴⁻로 산화시키는 과정에서 radical이 발생하며 이 radical은 Fe²⁺EDTA⁴⁻를 Fe³⁺EDTA⁴⁻로 산화시켜 용액 중의 Fe²⁺EDTA⁴⁻를 감소시키지만 radical의 양이 증가하면 부반응으로 EDTA를 분해시킨다. 이는 radical scavenger인 0.1 M thiosulfate를 첨가하였을 때 반응성이 2.4 배 향상되었다는 것으로부터 확인할 수 있었다. 그러므로 착물의 활성 감소를 줄이기 위해서는 최적 pH 범위로 pH를 조절함과 동시에 radical scavenger를 첨가하여 radical을 제거하여야 한다.

황화수소 산화반응에서 Fe-EDTA 착물중 철은 황화수소를 산화하는 동안 Fe³⁺에서 Fe²⁺로 환원되면서 질소의 피라미드 구조가 불안정한 활성화 상태의 질소 착물 상태로 전환하게 되면서 Fe-N 결합이 파괴되고 킬레이트가 분해된다. 즉 질소 원자에 있는 비공유 전자쌍이 킬레이트 고리 안에서 바깥쪽으로 밀리게 되면서 질소 원자는 활성화 상태가 되고 액상 촉매가 산소에 의해 Fe²⁺에서 Fe³⁺로 연속적으로 산화되면서 EDTA 골격을 유지하고 있는 N-C 결합이 질소 원자의 비공유 전자쌍과 Fenton 반응에 의해 생성된 radical에 의해 결합이 파괴된다.

분해에 따라 생성되는 분해산물중 EDTA의 1차 분해 생성물은 EIDA와 IDA이고 NTA는 IDA로 분해되고 결국 NMG나 glycine 또는 glycine 화합물로 분해되고 결국 acetic acid로 분해되어 최종적으로 oxalate(⁻OOC-COO⁻)가 되고, 이산화탄소로 전환되어 Fe-chelates 결합이 완전히 끊어지는 기작으로 볼 수 있다.

