

無觸媒酸化에 의한 黃酸암모늄의 工業的 製法에 관한 研究

梨花女子大學校 藥學大學

鄭 琦 溶

(1966. 6. 9 受理)

A Study on Industrial Preparation Method of Ammonium Sulfate by Non-catalytic Oxidation

by

Ki-yong Chung

College of Pharmacy, Ewha Womans University

(Received June 9, 1966)

Abstract

Ammonium sulfate synthesized by the air oxidation methods without catalyst using the reaction vessel which was fitted with fritted glass at the bottom of it and introducing, through the bottom, ammonia and air with constant flow rates to sulfurous acid solution of constant concentrations at the given temperatures.

The experiment showed that the oxidation process was accelerated in accord with the increase of the air flow rates when the ammonia flow rate was constantly kept at ca. 100ml/min. in high temperatures.

When the pH of the solution reached 9.0, the oxidation was nearly completed. It is assumed that in the process of reaction, $[O_2 \rightarrow HSO_3^-]^*$ would be produced as an activated complex and the reaction was thought to be first order.

The experiment indicated that the 0.5M sulfurous solution could be oxidized up to 98.54% at the flow rates of ammonia and air, 100ml/min., and 4l/min., respectively at 50°C.

緒 論

空氣 또는 oxygen에 의한 sulfites (sodium salt, ammonium salt)의 酸化에 관한 研究는^{(1), (2)} 오래 전부터 이루어져 왔다. 그 중에서도 ammonium sulfite의 空氣酸化는 sulfuric acid를 사용하지 않고 ammonium sulfate를 제조하므로 本研究에 큰 意義를 가지고 있다. 反應容器에 一定量의 蒸溜水를 넣고 이것을 폼프에

의하여 Raschig ring을 채운 反應塔위로 순환시켜 흘러 떨어 뜨리고 反應塔 밑으로부터 一定한 流速의 ammonia와 sulfur dioxide를 同時に 도입시키면 폼프에 의하여 순환되는 ammonium sulfite 溶液은 계속 도입되는 ammonia와 sulfur dioxide에 의하여 농축되어 나중에는 ammonium sulfite의 結晶이⁽³⁾ 생성된다. 容器는 反應전에 nitrogen을 통하여 空氣를 완전히 제거해야 한다. 이와같이 하여 제조한 ammonium sulfite의 結晶을

사용하여 이것의 일정濃도의 溶液을 만들고 fritted glass 付(微細噴出)反應器를 사용하여 各種溫度 및 空氣流速 下에서 觸媒없이⁽⁴⁾ 또는 觸媒存在下에^{(5),(6)} 空氣酸化 시킨다.

本 研究에서는 實驗 I에 있어서 空氣를 제거한 진한 ammonium hydroxide에 직접 餘分の sulfur dioxide를 통하여 ammonium sulfite의 結晶을 얻어 그 일정濃도의 溶液을 空氣酸化시켰으며,

實驗 II에 있어서는 fritted glass 付 反應器를 사용하여 여러가지 濃도의 sulfurous acid 溶液(0.25M, 0.5 M, 0.75M, 1M, 1.5M)을 만들고 각 적합한 溫度(25°C, 50°C)에서 一定한 流速의 ammonia(100ml/min.)와 적당한 流速의 空氣(2l/min., 4l/min.)를 同時에 통과시켜서 觸媒없이 酸化시켜 ammonium sulfate를 얻는 데 그 目的을 두었다.

實 驗

實驗은 I부와 II부로 나누어 시행되었다.

實驗 I에서는 녹아 있는 oxygen을 nitrogen으로 제거시킨 진한 ammonium hydroxide에 metallic copper를 진한 sulfuric acid로 처리하여 얻은 sulfur dioxide를 약 2시간 통하여 ammonium sulfite의 結晶을 얻었다. 이것의 일정濃도 溶液 [1.35~1.4mole/l 사이의 溶液 (Table I 및 Table II 참조)]을 1l 容량의 反應器 속에 넣고 溫度는 30°C 및 40°C, 각 一定空氣流速 (3l/min., 4l/min., 5l/min., 6l/min.)을 유지시키며 空氣를 反應器 유리管 끝으로부터 氣泡로 되어 溶液에 통과하도록 하고 同時에 反應溶液을 교반하여 空氣酸化가 이루어지게 하였다. 이 때 carbon dioxide와 濕氣를 제거한 空氣를 사용하였다.

實驗 II에서는 Fig. 1과 같이 反應器는 glass filter M(8.5cm×8.5cm)을 사용하였으며 그 속에 反應溶液을 넣고 溶液이 떨어지는 filter管 끝쪽으로부터 反應氣體가 뒷쪽으로 올라가게 하여 glass filter를 통과한 氣體는 溶液 속에서 微細氣泡가 발생되게 하므로써 氣體와 溶液의 接觸面積을 증가시키는 동시에 교반의 역할도 하게 하였다.

1.2l 容량의 反應器 R에 蒸溜水 250ml를 가하고 이것을 恒溫浴 F 속에 담금으로써 一定溫度를 유지시키고 cock 5, 8 및 9(Fig. 1 참조) 以外는 全部 닫고 nitrogen bomb G로부터 nitrogen을 50分間⁽⁷⁾ 통하여 蒸溜水 속에 녹아있는 oxygen을 완전히 제거시켰다. 한편 metallic copper와 진한 sulfuric acid (A)로부터 얻은 sulfur dioxide를 진한 sulfuric acid層 C와 脫脂綿을 채운 U字管 E를 통과시켜 水分을 제거하고 流速計 J를 거쳐 cock 7을(이 때 cock 5는 닫음) 통과하

게 하여 위의 蒸溜水가 들어 있는 反應器 R에 들어가게 하고 원하는 一定濃도의 sulfurous acid 溶液을 만들고 cock 9를 닫는다. 그 다음 cock 1을 거쳐 들어올 空氣를 원하는 流速으로 조절하기 위하여 cock 7 및 8을 닫고 cock 5의 連結部를 떼어(流速을 조절하는 동안 反應器 R에 空氣가 들어가지 못하게 하고 流速計 L를 없었으며 glass filter를 통할 때 받게 될 흐름에 대한 抵抗도 물론 고려에 넣었다.) compressor를 써서 空氣가 cock 1, 2, 4 및 5를 거쳐 흘러가게 하고 cock 4 바로 앞에 있는 石英管을 둘러싼 電氣코일 (I)을 加熱함으로써 空氣의 溫度를 溶液의 溫度와 같도록 하였다. 이 過程에서 cock 1과 2사이에 장치한 calcium chloride 粒子가 들어 있는 容器 U, calcium chloride U字管 T, sodium hydroxide 粒子가 들어 있는 容器 Q, ascarite가 들어 있는 5l 容량의 容器 P 및 calcium chloride 粒子가 들어 있는 작은 U字管 O를 거치는 동안에 空氣 속에 있는 carbon dioxide와 濕氣가 완전히 제거된다. cock 1로 대략의 流速을 조절하고 cock 2를 써서 원하는 流速으로 정확하게 空氣의 流速을 조절하였다. 그 다음 cock 3을 닫고 ammonia bomb V로부터 나오는 ammonia를 蒸溜水가 들어 있는 容器 N, ascarite가 들어 있는 U字管 M, 및 流速計 K를 거치게 하여 그 流速을 一定한 값으로 조절시켜 cock 6을 통과하도록 하였다.

空氣의 溫度(反應溶液의 溫度와 同一)와 그 流速 및 ammonia의 流速이 一定한 一定값에 도달한 다음 cock 5를 닫고 cock 9 및 8을 열어 空氣와 ammonia가 同時에 反應溶液(sulfurous acid 溶液) 속으로 들어간 反應이 시작된다. 實驗裝置에서 冷却管 D와 S는 각각 sulfur dioxide와 空氣의 溫度가 一定 값 以上으로 올라갔을 경우 이를 낮추는 역할을 한다.

定量. 反應이 시작된 다음 一定時間 간격마다 反應溶液을 채취하여 그 속에 未反應狀態로 남아 있을 sulfite ion의 濃도를 Iodometry로 定量하였다. 즉 一定한 過剩量의 0.1N iodine 溶液에 20% H₂SO₄ 5ml와 蒸溜水 100ml를 혼합하고 sample 1ml을 가하여 0.1N sodium thiosulfate 溶液으로 逆滴定(指示藥은 starch 溶液)하였다.

結果 및 考察

實驗 I과 實驗 II의 結果 및 考察을 각각 다루기로 한다.

1. 實驗 I에 있어서 약 1.4M ammonium sulfite 溶液으로 실험하여 얻은 data는 Table I 및 Table II와 같다. 實驗溶液의 부피는 200ml이다.

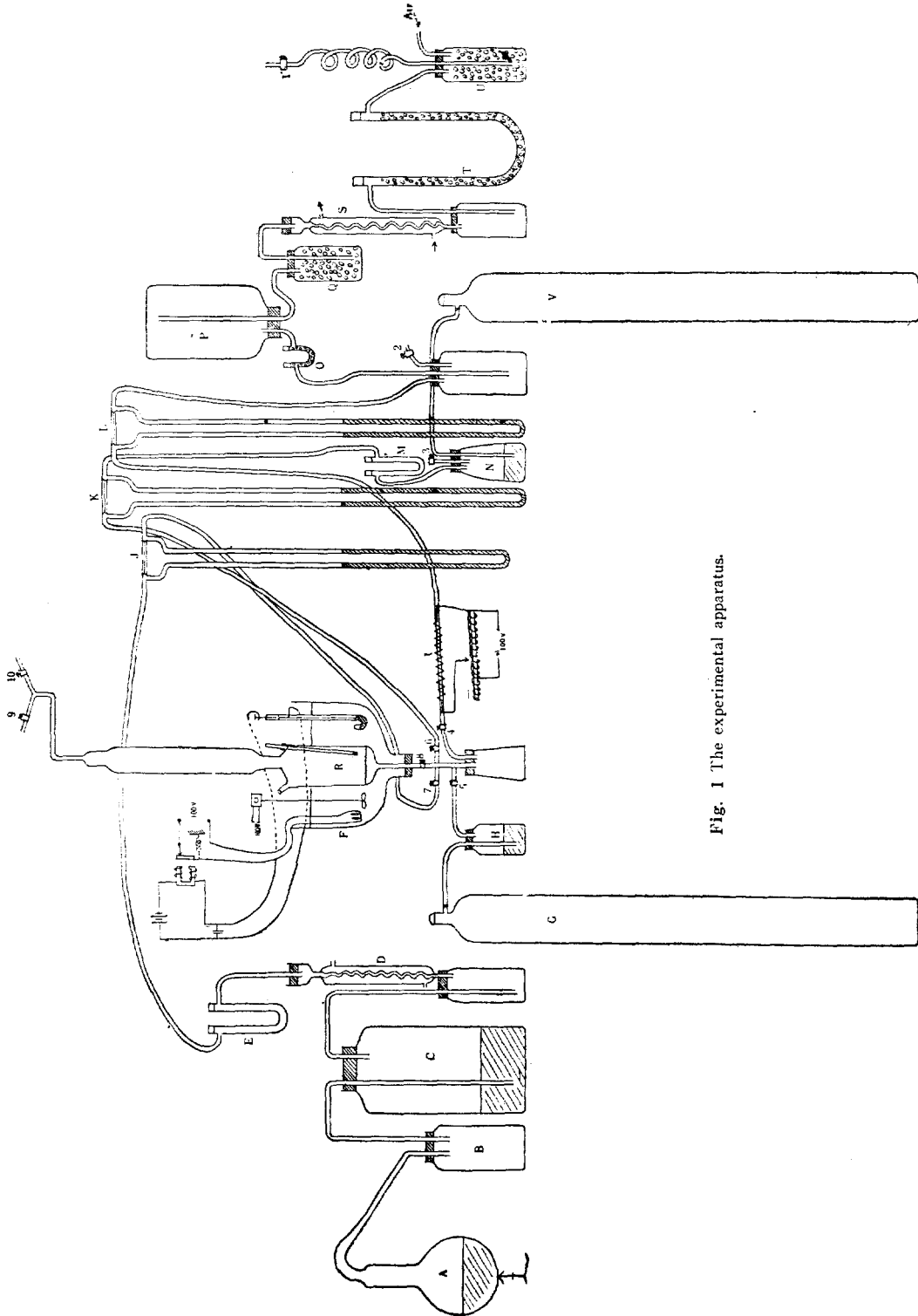


Fig. 1 The experimental apparatus.

Table I The Oxidation Percentages of Sulfite Ion under The Various Conditions.

Temp., °C	30							
Concentration, mole/l	1.3948		1.4034		1.3432		1.3776	
Flow Rate of Air, l/min.	3		4		5		6	
Time, min.	[SO ₃ ⁼], remaining	Oxid. %	[SO ₃ ⁼], remaining	Oxid. %	[SO ₃ ⁼], remaining	Oxid. %	[SO ₃ ⁼], remaining	Oxid. %
0	1.3948	0	1.4034	0	1.3432	0	1.3776	0
5	1.2829	8.02	1.2398	11.65	1.1710	12.82	1.1710	15.00
10	1.1968	14.19	1.1107	20.84	1.0246	23.72	0.9902	28.13
20	1.0590	24.06	0.9300	33.72	0.8180	39.10	0.7319	46.88
30	—	—	0.7663	45.36	0.6458	51.92	0.5510	60.00
40	0.8180	41.34	0.6371	54.56	0.4994	62.82	0.4305	68.75
50	—	—	0.5424	61.30	0.4305	67.95	0.3702	73.13
60	0.6371	54.30	0.4563	67.43	0.3788	71.63		
70	—	—	0.3788	71.72				
80	0.5080	63.55	0.3616	74.17				
90	—	—						
100	0.4305	69.10						
110	—	—						
120	0.3616	74.04						
130	0.3444	75.43						

Table II The Oxidation Percentages of Sulfite Ion under The Various Conditions.

Temp., °C	40							
Concentration, mole/l	1.3690		1.3604		1.3604		1.3432	
Flow Rate of Air, l/min.	3		4		5		6	
Time, min.	[SO ₃ ⁼], remaining	Oxid. %	[SO ₃ ⁼], remaining	Oxid. %	[SO ₃ ⁼], remaining	Oxid. %	[SO ₃ ⁼], remaining	Oxid. %
0	1.3690	0	1.3604	0	1.3604	0	1.3432	0
5	1.2140	11.32	1.1280	17.09	1.0849	20.26	1.0160	24.36
10	1.0763	21.39	0.9557	29.75	0.8868	34.82	0.7749	42.31
20	0.8782	35.85	0.7319	46.21	0.6027	55.70	0.4994	62.82
30	0.7146	47.80	0.5424	60.14	0.4563	66.47	0.3875	71.31
40	0.5769	57.87	0.4305	68.36	0.3788	72.48		
50	0.4908	64.16	0.3875	71.53				
60	0.4047	70.45						
70	0.3616	73.59						

Table I 과 Table II 의 時間에 따르는 sulfite ion 의 濃度變化는 Fig. 2 및 Fig. 3 와 같다.

溫度와 流速이 酸化率에 미치는 영향(Table III)은 이를 分散分析하여 그 有意性을 검증하였다. 여기서는 서로 다른 條件에서 나타나는 酸化率의 값에서 70 을 때 서 계산한 것이다.

以上の 結果를 分散分析表로 整理하면 Table IV 와 같다.

다음의 分散分析表(Table IV)에 의하면 行間(溫度) 및 列間(流速)의 收量差異는 매우 有意的이라 할 수 있다. 交互作用(溫度와 流速의 相乘作用)도 매우 有意的이라 할 수 있다. 즉 酸化率에 대하여 溫度와 流速이 다 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

以上の 實驗에서는 反應溶液溫度 30°C 및 空氣流速 4l/min. 일 때 酸化率도 높고 酸化時間도 비교적 짧았으므로 다음 實驗으로는 30°C, 4l/min. 에서 液量을 200ml

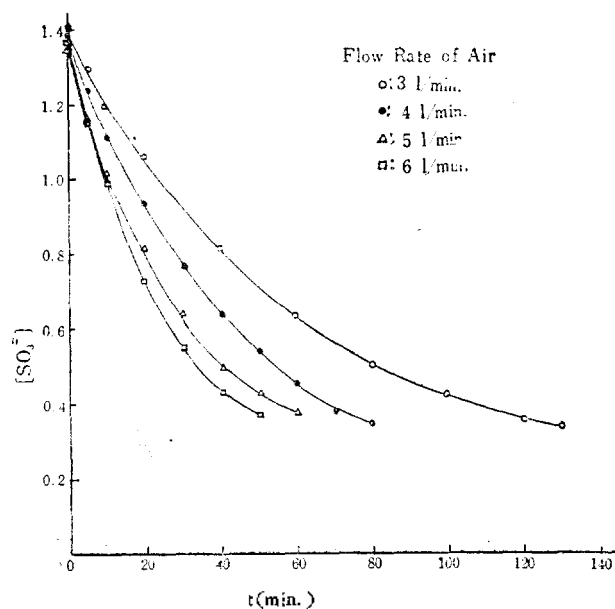


Fig. 2 Plot of the changes of sulfite ion concentration vs. time at 30°C.

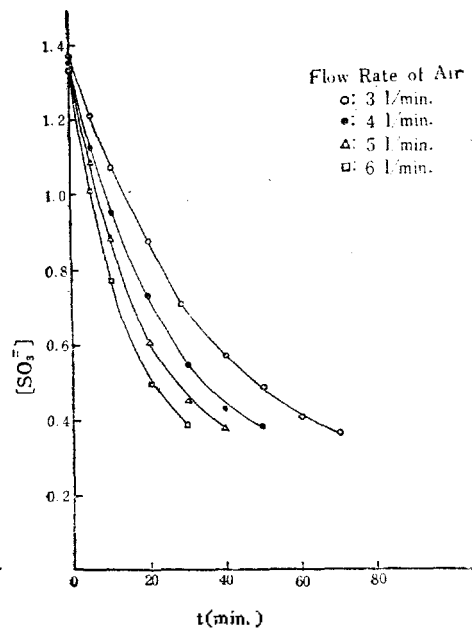


Fig. 3 Plot of the changes of sulfite ion concentration vs. time at 40°C.

Table III Temperature and Flow Rate of Air.

Flow Rate of Air, l/min.	3	4	5	6	Total
Temp., °C					
50	5.89	4.17	1.79	3.13	
	5.89	4.17	1.79	3.13	
	5.89	4.17	1.79	3.13	
	4.04(21.71)	4.17(16.68)	1.15(6.52)	3.13(12.52)	57.43
40	3.59	1.53	2.80	1.79	
	3.59	1.53	2.16	1.15	
	3.59	1.53	2.80	1.15	
	3.59(14.36)	1.53(6.12)	2.16(9.22)	1.15(5.24)	35.64
Total	36.07	22.80	16.44	17.76	

全變動, $S_T=62.43$
 列間(流速)變動, $S_C=30.13$
 交互作用, $S_{RC}=13.92$

自由度, $\nu=31$
 $\nu_C=3$
 $\nu_{RC}=3$

行間(溫度)變動, $S_R=14.84$
 小計變動, $S_{RC}=58.89$
 殘差, $S_E=3.59$

自由度, $\nu_R=1$
 $\nu_{RC}=7$
 $\nu_E=24$

Table IV Table of Variance Analysis.

Factor	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Squares	F
Between Temperature	14.84	1	14.84	14.84/0.15=98.93**
Between Flow Rate	30.13	3	10.04	10.04/0.15=66.93**
Interaction	13.92	3	4.64	4.64/0.15=30.93**
Subtotal	58.89	7		
Error	3.59	24	0.15	
Total	62.48	31		

에서 300ml 까지를 선정하여 실험한 결과를 Table V에 실었다.

Table V The Oxidation Percentages of Sulfite Ion under The Various Sample Quantities.

Temp., °C	30		
Flow Rate of Air, l/min.	4		
Concentration, mole/l	1.4034	1.3604	1.3604
Sample Quantities, ml	200	250	300
Time, min.	Oxidation %		
0	0	0	0
5	11.63	8.23	6.96
10	20.84	15.83	13.29
20	33.72	29.12	22.16
30	45.36	—	—
40	54.56	47.48	41.78
50	61.30	—	—
60	67.43	61.40	53.17
70	71.72	—	—
80	74.17	69.00	62.67
100	—	74.38	70.26
120	—	—	73.12

위와 같은 液量에 따른 酸化率의 變化는 이를 再次 값에서는 70을 變 값으로 계산되어 있다. 統計處理함으로써 檢定하였는데 여기서도 酸化率의

Table VI Sample Quantities.

Run	Sample Quantities	200ml	250ml	300ml	
1		4.17	4.69	2.80	
2		4.17	4.06	3.43	
3		4.17	4.06	2.80	
4		4.17	4.69	3.43	Total
Total		16.68	17.50	12.46	46.64
Replicate		4	4	4	12
Mean		16.68/4=4.17	17.50/4=4.38	12.46/4=3.15	

全變動 $S_T=4.45$, 自由度 $\nu=11$, 群間變動 $S_B=3.66$, $\nu=2$, 群內變動 $S_W=0.79$, $\nu=9$.

이상의 結果를 分散分析表로 정리하면 Table VII과 같다.

Table VII Table of Variance Analysis.

Factor	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Squares	F
Between Sample Quantities	3.66	2	1.83	20.33**
Error	0.79	9	0.09	
Total	4.45	11		

檢定結果를 종합하여 보면, 群平均 間의 差異는 매우 有意的이므로 危險率 1%로서 液量에 따라 酸化率에 差가 있다고 할 수 있다. 즉 液量은 250ml 일 때 最大의 酸化率을 나타냄으로 아래의 實驗은 使用液量을 全의 250ml 로 統一하였다.

觸媒를 이용하는 이외의 酸化促進策으로는 적당한 反應溫度를 선정할 것과 空氣와 溶液과의 比接觸面積을 증대시키는 方法이 있다. 뿐만 아니라 氣泡의 크기가 문제가 될 것이다. ammonium sulfite 溶液을 空氣酸化하는 경우는 微細氣泡가 아니었으므로 一定한 比接觸面積이라 하더라도 실제로 物理的인 接觸이 불충분하여 70%~75% 정도로서 큰 酸化率을 보이지 못하였다. 한편 이 경우 실험용액의 pH는 7.6~8.0이었으므로 溶解한 이온은 HSO_3^- 이온보다는 오히려 SO_3^{2-} 이온이며 이것이 oxygen에 의하여 酸化된다고 볼 수 있다. 또 통해준 空氣의 양은 매우 많아서 용액 속을 통과시킨 양에 비하여 SO_3^{2-} 이온과 반응하는 oxygen의 양은 매우 적으므로 sulfate ion의 生成速度는 sulfite ion의 濃度減少에만 의존한다고 볼 수 있다. 따라서 時間 t와 각각의 時間에 대한 sulfite ion의 濃度的 對數 사이의 相關係數를 구하고 그 有意性을 검정해보던 危險率 0.1% 또는 1%로써 有意的이므로 一次反應이라고 思料되며 구한 速度定數의 값은 Table VIII과 같다.

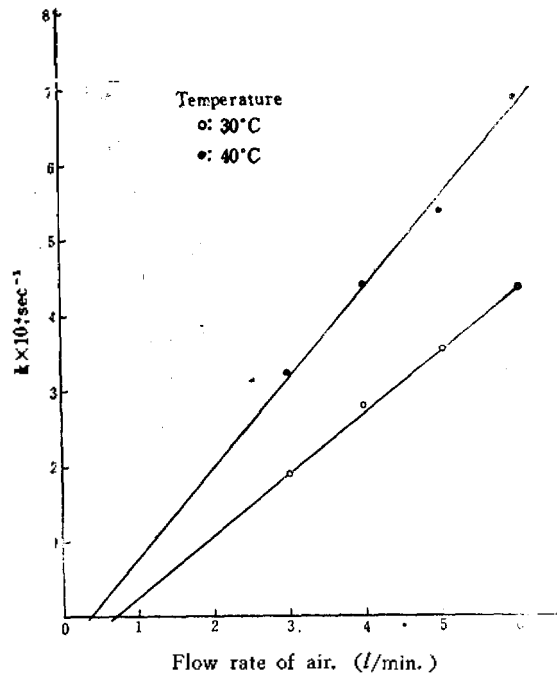


Fig. 4 Plot of the rate constants vs. the flow rates of air.

Table VIII Rate Constants.

Temp., °C	30				40			
	Flow Rate of Air, l/min.	Concentration, mole/l	Rate Constant, $k \times 10^4$ sec		Flow Rate of Air, l/min.	Concentration, mole/l	Rate Constant, $k \times 10^4$ sec	
	3	1.3948	1.90		3	1.3690	3.25	
	4	1.4034	2.80		4	1.3604	4.40	
	5	1.3432	3.55		5	1.3604	5.33	
	6	1.3776	4.32		6	1.3432	6.95	

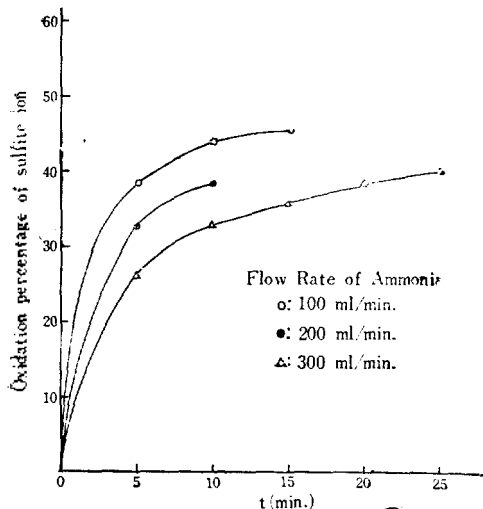


Fig. 5 Plot of the oxidation percentages of sulfite ion vs. time.

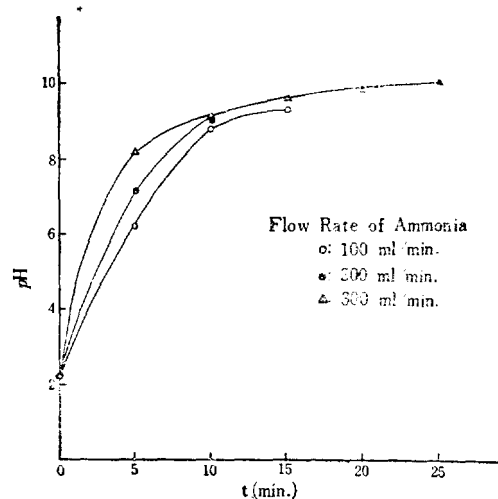


Fig. 6 Plot of the changes of pH vs. time.

Table K The Oxidation Percentages of Sulfite Ion and The Changes of pH of 2M sulfurous Acid Solution under The Various Flow Rates of Ammonia.

Temp., °C		25					
Flow Rate of Air, l/min.		2					
Concentration, mole/l		0.1767		0.1925		0.1730	
Flow Rate of Ammonia, ml/min		100		200		300	
Time, min.	Oxid. %	pH	Oxid. %	pH	Oxid. %	pH	
0	0	2.2	0	2.2	0	2.2	
5	38.62	6.2	32.91	7.1	26.76	8.2	
10	44.14	8.8	38.61	9.2	33.10	9.2	
15	45.52	9.3			35.91	9.6	
20					38.73	9.8	
25					40.14	10.0	

Schwab와 Strohmeyer⁽⁸⁾에 의하면 酸化速度는 酸素의 分壓의 函數인데 여기서도 Table VIII의 速度定數를 流速에 대하여 plot 하면 Fig. 4와 같은 直線을 얻으며 速度定數는 空氣流速의 一次函數임을 알 수 있다. 이때의 相關係數는 危險率 1% 또는 5%로 有意的이었다.

2. 實驗 II에 있어서는 fritted glass 付(微細噴出)反應器에서 25°C 恒溫으로 하여 약 0.2M의 sulfurous acid 溶液 250ml를 만든 다음 空氣의 流速은 2l/min.로 고정시켜 이에 ammonia의 流速을 각각 100ml/min., 200ml/min., 300ml/min.로 하여 sulfurous acid 溶液을 酸化할 때 時間에 따르는 sulfite ion의 酸化率 및 溶液

의 pH의 變化는 Table K와 같다.

Table K의 각 溶液의 酸化率의 變化 및 pH의 變化를 時間에 대하여 plot 하면 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 空氣流速을 2l/min.로 고정하고 ammonia의 流速을 200ml/min., 300ml/min.로 할 경우에는 sulfite ion의 酸化率이 낮으며 100ml/min.인 경우가 酸化率이 크다. 따라서 以後 實驗을 전부 100ml/min.로 통일하였다.

Table K와 Fig. 5에서 보던 pH가 9.0를 넘으면 酸化는 終末에 가까와 짐을 알 수 있다.

Table X The Oxidation Percentages of The Various Sulfurous Acid Solutions.

Temp., °C		25									
Flow Rate of Air, l/min.		2									
Concentration, mole/l		0.2570		0.5190		0.7320		1.0134		1.3739	
Time, min.	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	
0	0.2570	0	0.5190	0	0.7320	0	1.0134	0	1.3739	0	
5	0.1230	52.13	0.2521	51.40	0.2046	72.05	0.2046	79.81	0.2960	77.61	
10	0.1035	59.71	0.1486	71.35	0.1656	77.38	0.1108	89.07	0.2071	84.97	
15	0.0889	65.40	0.1437	72.25	0.1535	79.04	0.1035	89.79	0.2022	85.33	
20	0.0840	67.29	0.1340	74.17	0.1486	79.71	0.0914	90.99	0.1924	86.04	
25			0.1291	75.10	0.1389	81.04			0.1864	86.68	
30			0.1242	76.04	0.1364	81.37			0.1815	86.84	
35			0.1181	77.22							
40			0.1145	77.92							
45			0.1133	78.16							

Table XI The Oxidation Percentages of The Various Sulfurous Acid Solutions.

Temp., °C	25									
Flow Rate of Air, l/min.	4									
Concentration, mole/l	0.2375		0.4945		0.7564		1.0633		1.5542	
Time, min.	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %
0	0.2375	0	0.4945	0	0.7564	0	1.0633	0	1.5542	0
5	0.0840	64.61	0.0974	80.29	0.1181	84.36	0.1242	88.28	0.1693	89.14
10	0.0694	70.77	0.0804	83.74	0.0987	86.94	0.0938	91.14	0.1279	91.80
15	0.0646	72.82	0.0658	86.70	0.0962	87.26	0.0792	92.52	0.1206	92.28
20					0.0938	87.58	0.0731	93.08	0.1108	92.90

Table XII The Oxidation Percentages of The Various Sulfurous Acid Solutions.

Temp., °C	50							
Flow Rate of Air, l/min.	2				4			
Concentration, mole/l	0.2789		0.4933		0.2570		0.4994	
Time, min.	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %	[SO ₃ ²⁻] remaining	Oxid. %
0	0.2789	0	0.4933	0	0.2570	0	0.4994	0
5	0.0706	74.68	0.0901	81.82	0.0731	88.62	0.0268	94.63
10	0.0621	77.73	0.0743	84.93	0.0365	94.31	0.0134	97.32
15	0.0512	81.66	0.0694	87.40			0.0097	98.05
20	0.0463	83.41	0.0499	89.87			0.0073	98.54
25	0.0438	84.28	0.0341	93.08				

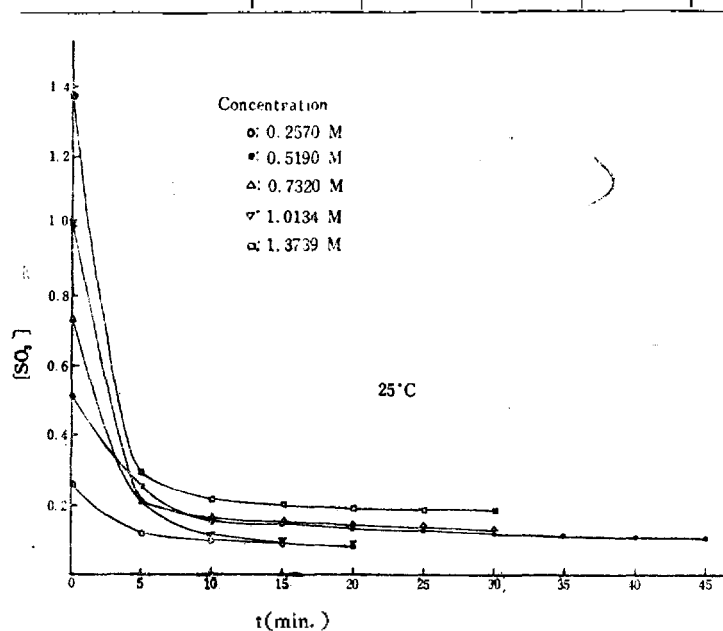


Fig. 7 Plot of the changes of sulfite ion concentration vs. time. (2l/min.)

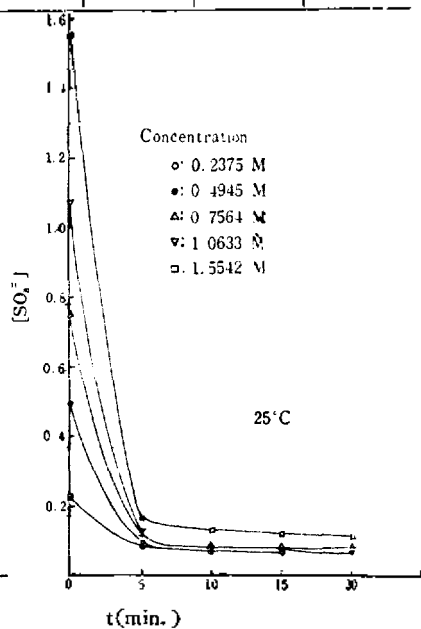


Fig. 8 Plot of the changes of sulfite ion concentration vs. time. (4l/min.)

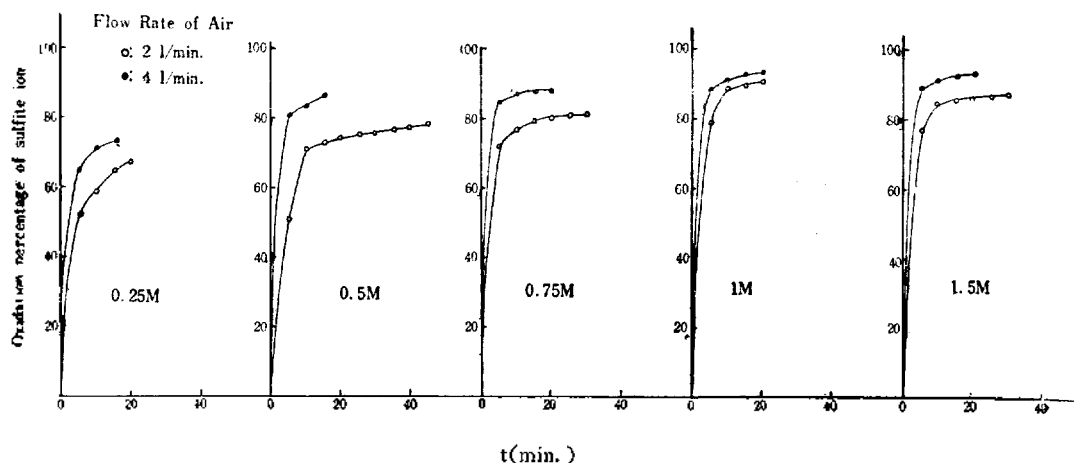


Fig. 11 The oxidation percentages of sulfite ion by the flow rates of air at 25°C.

Table XIV. The Oxidation Percentages of Sulfite Ion under The Different Flow Rate of Air in Each Sulfurous Acid Solution.

Temp., °C	50			
Flow Rate of Air, l/min.	2	4	2	4
Concentration, mole/l	0.2789	0.2570	0.4933	0.4994
Oxid. %				
Time, min.				
0	0	0	0	0
5	74.68	88.62	81.82	94.63
10	77.73	94.31	84.93	97.32
15	81.66		87.40	98.05
20	83.41		89.87	98.54
25	84.28		93.08	

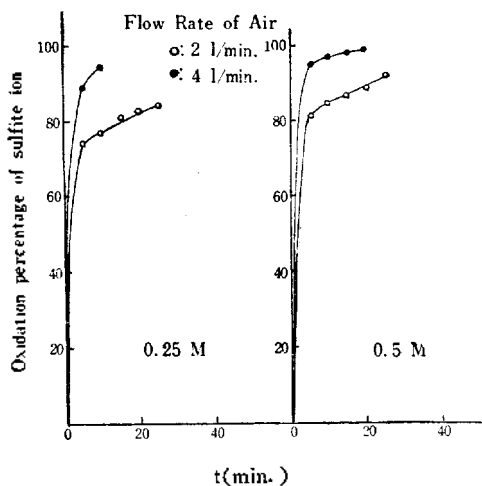


Fig. 12 The oxidation percentages of sulfite ion by the flow rates of air at 50°C.

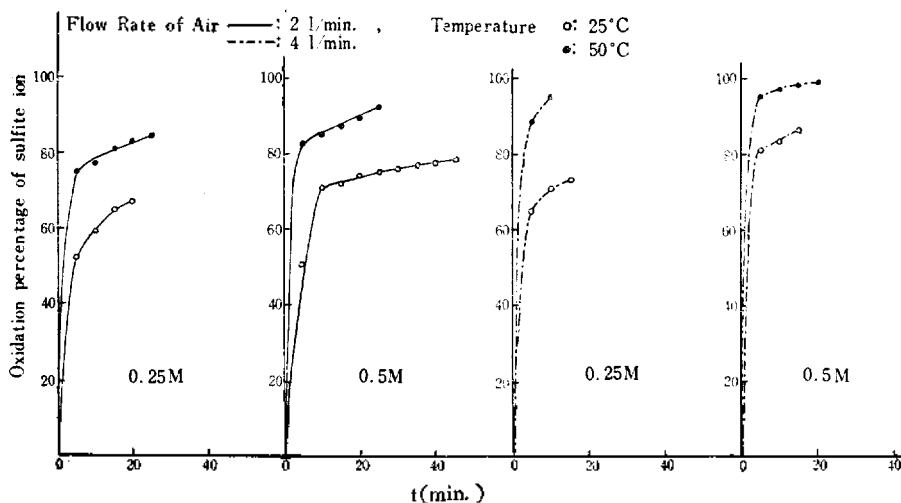


Fig. 13 The oxidation percentages of sulfite ion by temperatures.

溫度를 50°C 로 一定하게 하고 空氣流速을 2l/min. 와 4l/min. 로 하였을 때, 각 濃度(0.25M, 0.5M)에 대한 酸化率을 비교하면 Table XIV 및 Fig. 12 을 얻는다. 또 空氣流速을 2l/min. 와 4l/min. 로 一定히 유지시

키고 25°C 및 50°C 에서 각 濃度(0.25M, 0.5M)에 대한 酸化率을 測定한 結果를 비교하면 Table XV 및 Fig. 13 을 얻는다.

Table XV. The Oxidation Percentages of Sulfite Ion under The Various Temperatures in Each Sulfurous Acid Solution.

Flow Rate of Air, l/min.	2				4			
	25	50	25	50	25	50	25	50
Temp., °C	25	50	25	50	25	50	25	50
Concentration, mole/l	0.2570	0.2789	0.5190	0.4933	0.2375	0.2570	0.4945	0.4994
Oxid. %								
Time, min.								
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	52.13	74.68	51.40	81.82	64.61	88.62	80.29	94.63
10	59.71	77.73	71.35	84.93	70.77	94.31	83.74	97.32
15	65.40	81.66	72.25	87.40	72.82		86.70	98.05
20	67.29	83.41	74.17	89.87				98.54
25		84.28	75.10	93.08				
30			76.04					
35			77.22					
40			77.92					
45			78.16					

알의 實驗結果에 의하면 溫度 25°C 에서 1M sulfurous acid 溶液 그리고 50°C 에서 0.5M sulfurous acid 溶液에 대하여 空氣流速 4l/min., ammonia 流速 100ml/min. 일 때 sulfite ion의 酸化率이 가장 컸다. 따라서

다음 實驗에서는 濃度를 각각 1M 및 0.5M 로 하고 未反應의 sulfite ion을 吸着, 除去할 目的으로 活性炭(Merk 製品)의 양을 조절하였는데 그 實驗結果는 Table XVI 및 Table XVII 과 같다.

Table XVI. The Oxidation Percentages of Sulfite Ion by The Amounts of Active Carbon at 25°C.

Temp., °C	25											
	4											
Flow Rate of Air, l/min.	4											
Concentration, mole/l	1.0633	0.9366	1.0085	0.9744	1.0584	0.9939						
Amounts of Active Carbon, g	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0						
Time, min.	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %
0	1.0633	0	0.9366	0	1.0085	0	0.9744	0	1.0584	0	0.9939	0
5	0.1242	88.28	0.0792	91.52	0.1133	88.79	0.1011	89.63	0.1181	88.86	0.1133	88.58
10	0.0938	91.14	0.0572	93.86	0.0937	90.24	0.0597	93.88	0.1035	90.24	0.0839	91.02
15	0.0792	92.52	0.0475	94.90	0.0389	91.20	0.0499	94.88	0.0962	90.93	0.0840	91.51
20	0.0731	93.08							0.0889	91.62	0.0816	91.75
25									0.0840	92.08	0.0792	92.00

Table XVII. The Oxidation Percentages of Sulfite Ion by The Amounts of Active Carbon at 50°C.

Temp., °C	50											
Flow Rate of Air, l/min.	4											
Concentration, mole/l	0.4994	0.5091		0.4896	0.5116		0.4300	0.5043				
Amounts of Active Carbon, g	0		0.2		0.4		0.6		0.8		1.0	
Time, min.	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %	[SO ₃ ⁼] remain-ing	Oxid. %
0	0.4994	0	0.5091	0	0.4896	0	0.5116	0	0.4300	0	0.5043	0
5	0.0268	94.63	0.0390	92.33	0.0731	94.05	0.0288	94.76	0.0244	94.34	0.0244	95.15
10	0.0134	97.32	0.0292	94.24	0.0609	95.04	0.0219	95.72	0.0207	95.19		
15	0.0097	98.05	0.0244	95.20			0.0195	96.19	0.0158	96.32		
20	0.0073	98.54	0.0195	96.58								

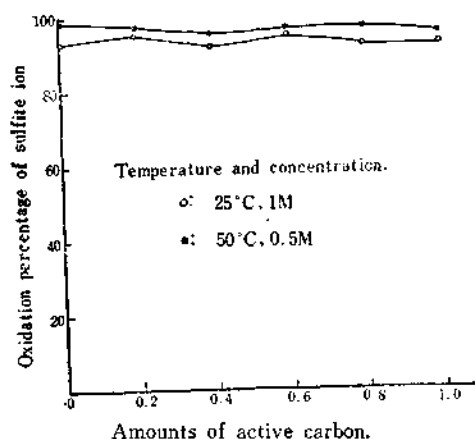


Fig. 14 The oxidation percentages of sulfite ion vs. the amounts of active carbon.

Table XVI 및 XVII의 活性炭의 양에 대한 sulfite ion의 酸化率을 plot 하면 Fig. 14와 같다.

Fig. 14의 活性炭의 양에 따르는 sulfite ion의 酸化率을 回歸係數 b 를 구하여 檢定한 結果는:

$$t_b = |-0.7285| = 0.7285 < t_{\alpha, 0.01} = 4.604$$

$$t_b = |-1.97| = 1.97 < t_{\alpha, 0.01} = 4.604$$

즉, 이 두 경우 母回歸係數, $\beta=0$ 의 假定이 옳으므로 sulfite ion의 酸化率은 活性炭의 양에는 關係 없음을 알 수 있었다.

氣體成分인 SO₂, NH₃, O₂ 및 H₂O로부터 ammonium sulfate를 合成하는 S. I. Wolfkowitz와 D. L. Zirlin⁹⁾의 報告는 있으나 一定濃度의 sulfurous acid溶液에 ammonia와 空氣를 微細氣泡로 하여 직접 流入시켜 酸化하는 方法은 아직 보고되어 있지 않다. 우선 ammonia의 流速을 決定하기 위하여 실험한 結果 Fig. 5에서 보는 바와 같이 그 流速이 100ml/min.일 때 最適이었다. Table K에서와 같이 ammonia의 流速이 증가 할수록

溶液의 pH는 6.2→7.1→8.2의 順으로 증가하여 酸化率이 작아지거나 또는 時間이 더 요구됨을 알 수 있다.

위의 實驗結果를 綜合하여 보면 ammonium sulfite의 酸化는 주로 5~10分 사이에 進行됨을 알 수 있다. Table X에서 보는 바와 같이 酸化率은 25°C일 때 1M溶液에서 最高에 도달하고 그 후에는 점차로 감소되는 傾向을 나타내는데 이는 주로 O₂의 溶解度減少로 인한 [O₂→HSO₃⁻]^{*} 生成의 不振을 들 수 있겠다. 이것은 Y. K. Shin의 研究¹⁰⁾와 一致한다.

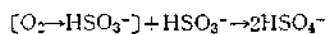
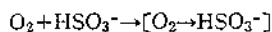
Table XIII을 plot한 Fig. 11에 있어서 溫度가 一定(25°C)하고 각각 濃度가 一定할 때, 流速이 클수록 酸化率이 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 流速이 클수록 空氣의 微細氣泡가 單位時間에 많이 생겨서 溶液을 攪拌하여 溶液과 空氣와의 接觸頻度를 증가하기 때문이라고 생각된다. 이것은 50°C일 때 Table XIV을 plot한 Fig. 12에 있어서도 마찬가지이다.

다음에 Table XV을 plot한 Fig. 13에 있어서 空氣의 流速이 一定할 때 각각 一定濃度에서 溫度가 증가하던 酸化率이 증가하고 있다. 以上은 反應溫度와 空氣流速이 酸化率에 영향을 준다고한 實驗 I에 있어서의 分散分析結果와 一致한다.

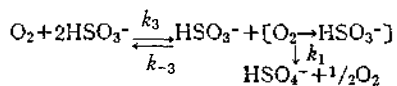
實驗 I에 있어서 (4l/min.)의 活性化에너지는 3300 cal인데 비하여 實驗 II에 있어서 (4l/min.)의 活性化에너지는 1200 cal로 감소되어 있었다.

未反應의 sulfite ion을 吸着除去할 目的으로 活性炭을 사용한 結果 (Table XVI, XVII 및 Fig. 14참조)는 그 酸化率이 活性炭을 사용하지 않을 때와 差異가 있다는 것이 回歸直線의 有意檢定에 의하여 證明되었다.

Basett와 Parker¹¹⁾는 酸性溶液에서 다음의 反應機構



을 제안하였으나 著者는 다음과 같은 反應機構에 의한 다고 생각된다.



Stationary state approximation¹²⁾을 이용하여 HSO_4^- 이온의 生成速度式을 구하면,

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2 \rightarrow HSO_3^-]}{dt} &= k_3[O_2][HSO_3^-]^2 - k_{-3}[O_2 \rightarrow HSO_3^-][HSO_3^-] - k_1[O_2 \rightarrow HSO_3^-] \\ - \frac{d[HSO_3^-]}{dt} &= k_3[O_2][HSO_3^-]^2 - k_{-3}[HSO_3^-][O_2 \rightarrow HSO_3^-] - k_1[O_2 \rightarrow HSO_3^-] \\ \frac{d[HSO_4^-]}{dt} &= k_1[O_2 \rightarrow HSO_3^-] \end{aligned}$$

Stationary state에서 $d[O_2 \rightarrow HSO_3^-]/dt = 0$ 이므로

$$k_3[O_2][HSO_3^-]^2 = (k_{-3}[HSO_3^-] + k_1)[O_2 \rightarrow HSO_3^-]$$

$$[O_2 \rightarrow HSO_3^-] = \frac{k_3[O_2][HSO_3^-]^2}{k_{-3}[HSO_3^-] + k_1}$$

$$\frac{d[HSO_4^-]}{dt} = k_1[O_2 \rightarrow HSO_3^-]$$

$$= \frac{k_1 k_3 [O_2] [HSO_3^-]^2}{k_{-3} [HSO_3^-] + k_1}$$

이 때 k_1 이 律速段階이므로 $k_{-3}[HSO_3^-] \gg k_1$ 이며 酸素의 濃度는 거의 一定하므로

$$\begin{aligned} \frac{d[HSO_4^-]}{dt} &= \frac{k_1 k_3 [O_2] [HSO_3^-]^2}{k_{-3} [HSO_3^-]} \\ &= k' [HSO_3^-] \end{aligned}$$

즉, 1次反應이라고 思料된다.

Table X, XI 및 XII의 速度定數를 구하면 Table XVIII 및 Table XIX와 같다.

Table VIII. Rate Constants at 25°C.

Temp., °C	25									
Flow Rate of Air, l/min.	2					4				
Concentration, mole/l	0.2570	0.5190	0.7320	0.0134	1.3739	0.2375	0.4945	0.7564	1.0633	1.5542
$k \times 10^3, \text{sec}^{-1}$	0.26	0.62	0.94	1.51	1.95	0.28	0.69	1.10	1.62	2.38

Table IX. Rate Constants at 50°C.

Temp., °C	50			
Flow Rate of Air, l/min.	2		4	
Concentration, mole/l	0.2789	0.4933	0.2570	0.4994
$k \times 10^4, \text{sec}^{-1}$	3.62	6.98	3.68	8.1

Table XVIII에 있어서 濃度와 速度定數 사이의 相關係數는 危險率 0.1%로 有意的이므로 一次函數關係에 매우 잘 부합된다. Table XVIII을 plot 하여 Fig. 15를 얻었다.

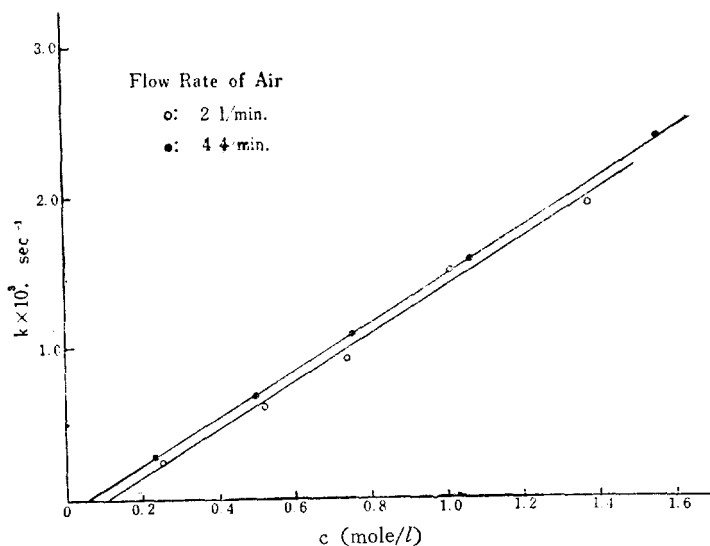


Fig. 15 Plot of rate constants vs. concentration.

結 論

1. 溫度가 높고(50°C) 空氣流速이 큼(4l/min.)과 동시에 그 氣泡가 微細할 때 sulfite ion의 酸化率은 증가하여 98.54%의 酸化率으로써 空氣酸化되었다.
2. Ammonia의 最適流速은 100ml/min. 이었다.
3. 溶液의 pH가 9.0에 도달하면 反應은 終末에 가까와 졌다.
4. 酸性溶液에서는 反應이 activated complex $[O_2 \rightarrow HSO_3^-]^*$ 을 거쳐 進行됨이 거의 불림없는 것 같다.
5. 反應溫度 25°C에서는 溶液의 濃度를 높일 수 (1.5M) 있으나 濃度가 진해지던 酸素의 吸收率이 감소하므로 飽和溶液에서는 酸化率이 낮아짐을 알았다.
6. 溶液의 濃度와 速度定數 사이에는 相關關係가 成立하였다.

끝으로 本研究을 시종 指導하여 주신 申允卿博士와 鞭撻하여 주신 李聲珪博士, 統計處理에 있어서 助言하여 주신 鄭英績 教授께 심심한 謝意를 표하는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) G. M. Schwab and M. Stromeyer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Neue Folge, Bd. 7, 132 (1955).
- 2) 堀省一朗, 東京工業試驗所報告, 第46回 第8號 (1950).
- 3) Hiroshi Okashita, *Japan*, 1360 (1963).
- 4) Y. K. Shin, *Z. f. Inorg. and Nuclear Eng.* (發表中).
- 5) Y. K. Shin, *ibid.*
- 6) D. Vorländer und Albert Lainau, *Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle*, 351 (1929).
- 7) Delahay, *Instrumental Analysis* (The Macmillan Company, New York, 1962), p. 336.
- 8) G. M. Schwab und M. Stromeyer, *ibid.*, Bd. 7, 143 (1955).
- 9) S. I. Wolfkowitzsch und D. L. Zirlin, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Bd. 211, 269 (1933).
- 10) Y. K. Shin, *ibid.*
- 11) Henry Bassett and William G. Parker, *Journal of the Chemical Society*, 1557 (1951).
- 12) Arthur A. Frost and Ralph G. Pearson, *Kinetics and Mechanism* (John Wiley & Sons, Inc. New York-London, 1961), p. 71.