자율적 환경관리를 위한 환경경영기술 (6)

서울시 수도기술연구소 기술개발부장 이규성 박사

③ pH에 대한 영향

많은 가수분해반응에서 pH의 변화는 매우 중요하다. 특히 산 · 염기가 촉매작용을 하는 가수분해반응에서는 pH가 반응속도에 미치는 영향은 거의 절대적인 경우도 있다. 예를 들면, 반응물이 먼저 수소이온 H^+에 의해 protonation이 되거나 수산이온 OH^-에 의한 nucleophilic attack이 선행되어야 비로소 가수분해반응이 빨리 진행될 수 있게 된다.

본 실험에서는 낮은 pH에서 시안이온이 HCN으로 전환되기 때문에 실험을 실시하지 않았으며, pH를 11에서 14까지 0.5씩 증가시키면서 반응온도 423°K와 압력 102기압에서 반응속도상수 K값에 미치는 영향을 Fig. -4에 나타내었다. Fig. 4-4나타나듯이 반응속도상수 K값은 0.0011에서 0.0018사이로 뚜렷한 변화가 나타나지 않은 것으로 미루어 본 실험 조건에서 pH의 영향은 무시될 수 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 기존의 연구결과와도 잘 일치한다. 시안의 가수분해반응에서는 수산이온 OH^-에 의한 uncleophile이기 때문이다.

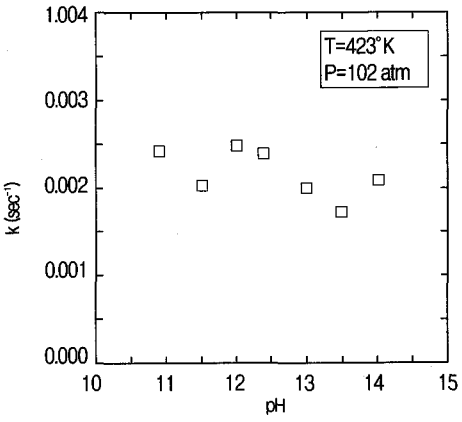

Figure. 4. Effect of the hydrolysis of the 1000mg/L cyanide solution.

따라서 시안의 가수분해는 이온화하지 않은 중성의 물분자가 시안이온과의 직접반응을 통해서 진행되는 것으로 볼 수 있다.

④ 온도에 의한 영향

일반적으로 화학반응 속도에 가장 민감한 영향을 주는 변수는 반응온도이다. 따라서 본 연구에서는 반응온도를 358°K에서 773°K사이로 변화시키면서 시안의 전환율을

관찰하였다.

Fig. 5는 반응온도 398, 423, 448 및 473°K에서 시안농도 1000mg/L의 수용액을 반응시간에 따른 Cout Cin 의 값을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 전환율이 증가함을 알 수 있고 반응온도 473°K에서는 반응시간 2분 이상이면 약 99.9%이상의 전환율이 이루어진다는 것을 알 수 있다. 그리고 반응온도 358°K에서 726°K. 유량속도(flow rate)1.82 g/min에서 17.66 g/min, 압력 77atm에서 340 atm 범위에서 시안농도 40 mg/L와 1000 mg/L에 대한 실험 결과를 나타낸 것이다.

가수분해반응의 속도는 아주 빨라져 673°K에서는 약 30초 정도의 반응시간으로도 99.9% 이상의 시안 전환율이 이루어짐을 알 수 있다. 반응온도의 영향을 반응속도상수에 가장 보편적으로 사용되는 Arrhenius type의 반응속도상수 [K=K exp(−Ea/RT)]를 사용하여 활성화에너지 Ea를 구하는 것이다. 본 연구에서도 반응온도의 영향을 나타내기 위하여 Arrhenius type의 반응속도상수를 사용하였다. 반응속도상수를 구하기 위해서는 먼저 반응속도식의 형태가 결정되어야 한다. 이미 앞에서 논의된 바와 같이 반응온도가 473°K이하인 경우 반응속도가 반응물의 농도나 반응압력, pH등에 영향을 받지 않는다. 따라서 반응속도식이 시안농도의 1차에 비례하는 간단한 형태로 설명될 수 있을 것으로 판단되었다.

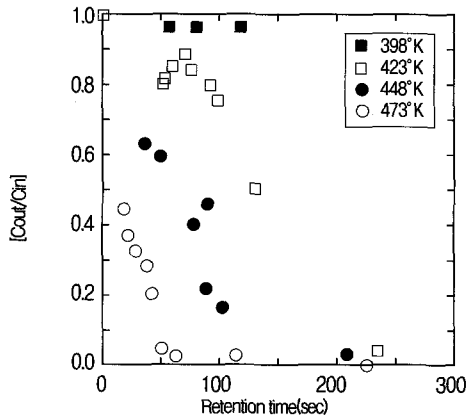

Figure. 5 Cyanide destruction vs. retenion time at 398°K-473°K

Fig 6은 반응온도 398, 423, 448 및 473°K에 대하여 반응시간(retention time)에 따른 InCout/Cin의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 직선적인 경향을 보이는 것으로 판단된다. 따라서 반응속도는 시안농도에 대해 일차식으로 표시할 수 있음을 알수 있고 이를 토대로 하여 각 실험조건에서의 반응속도상수 K를 구하였는데 그 값을 table 1에 나타내었다. 이와같이 얻어진 반응속도상수 K를 Arrhenius plot하여 얻어진 활성화에너지값과 pre-expoon ential factor는 각각 61.500J/moh와 1.423×10 5 sec-1이었다.

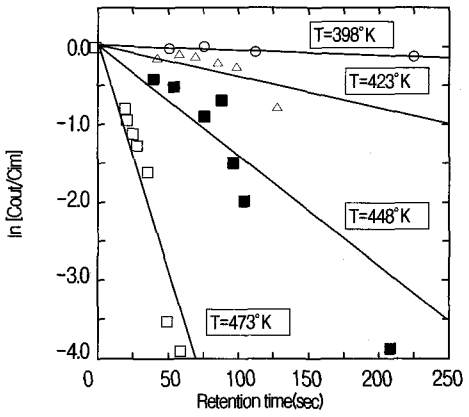

Figure. 6. First-order kinetics for cyanide hydrolysis at 68atm-102atm

이 값을 구하는데 있어서 사용된 분석방법의 resolution 한계를 감안하여, 시안의 전환율이 99.9%이상이 되는 경우의 실험자료는 사용하지 않았다. Fig. 7은 반응속도 상수와 I/T의 관계를 나타낸 것이다. 이상의 결과를 시안가수분해 반응 속도식으로 정리하면 아래식(−1)과 같다.

$$r = \frac{-d[CN^-]}{dt} = 1.423 \times 10^5 \exp(-61{,}500/RT)[CN^-] \quad \text{---- (1)}$$

여기서, R은 기체상수로서 그 값은 8.314J/mol이며, [CN-]는 시안이온의 물 농도(mol/L)이다. 또한Fig 7에서는 Tan에 의해 발표한 상업에서의 기상반응 결과와 비교하였다. Tan의 결과치는 점선으로 나타냈으며 활성화에너지는 본 실험으로 얻어진 액상일 경우 61.500J/mok이었는데 비해

Tan의 기상일 경우에는 94.110J/mok로써 훨씬 높게 나타났다.

Table 1. reaction rate constant of the cyanide destruction

T(K)	P(atm)	RT(sec)	Cout/Cin	K Exp
370.4	120.48	53.7	0.885	0.00227581
364.6	117.62	85.8	0.89	0.0013577
360.3	114.56	177.7	0.92	0.00042627
358.5	98.78	258.3	0.841	0.00067047
421.7	95.24	50.9	0.863	0.00289491
418.8	81.29	61.4	0.904	0.00164379
422.3	78.98	117.4	0.502	0.00587243
421.6	85.03	234.8	0.0329	0.01454038
478.1	81.90	48.2	0.0288	0.07355309
480.6	93.27	55.6	0.0194	0.07039451
474.8	88.50	111.4	0.00233	0.05441499
478.1	83.54	221.7	0.00076	0.03239618
522.8	87.82	43.9	0.00143	0.14925635
523.0	84.15	52.8	0.00056	0.14182379
522.6	84.97	104.1	0.00145	0.06277352
523.2	85.59	205.4	0.000066	0.04686621
422.1	123.40	47.8	0.855	0.00327791
420.5	76.94	70.2	0.919	0.00120307
388.3	127.62	223.9	0.902	0.00046065
395.4	79.59	110.1	0.977	0.00021125
397.3	91.50	74.7	0.983	0.00022945
399.0	82.99	54.9	0.986	0.00025676
449.1	69.05	205.9	0.0206	0.0188569
447.7	110.34	104.5	0.1614	0.01744896
446.4	98.98	70.0	0.416	0.01253549
446.9	106.12	52.8	0.608	0.00941578
447.3	119.73	44.7	0.627	0.0104413
470.7	115.56	37.4	0.208	0.04195809
473.8	190.05	32.2	0.2895	0.03971488
474.2	105.44	26.9	0.327	0.04151567
472.7	98.64	23.8	0.374	0.04132799
473.8	91.84	21.9	0.438	0.03775934

K exp : Reaction rate constant

이것으로 보아 본 연구의 액상반응이 기상반응보다 시안을 쉽게 가수분해 시킬 수 있음을 알 수 있다. 522°K이상의 이임계수에서 시안의 분해율이 99.9%이상으로 모두 검출한계 미만의 값을 가진 것으로 관찰되었기 때문에 정확한 반응속도상수 K를 계산할 수 없었으므로 위의 활성화에너지 Ea 값이 이임계수조건의 가수분해반응에 그대로 적용될 수 있을지는 불확실하다.

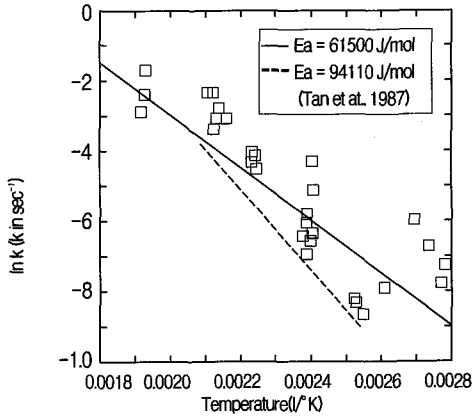

Figure. 7. Arrhenius plot of the cyanide hydrolysis

5. 3. 고찰 및 결론

이처럼 연구결과에 의하면, 시안의 가수분해반응에서는 아래반응식 (2)를 통하여 ammoia와 formate ion이 형성되는 것으로 알려져 있다.

$CN^- + 2H_2O \rightarrow NH_3 + HCOO^-$ ---------- (2)

시안분해거동에서는 반응생성물 중 질소의 행방을 확인하기 위하여 ammonia의 농도를 측정하였으며, 탄소의 행방을 확인하기 위하여 C-13 NMR(Nuclear Magnetic Resonance)을 사용하여 분석하였다. 본 가수분해반응은 기본적으로 free radial mechanism이라기 보다는 ionic mechanism에 의해 진행된다고 볼 수 있다. 따라서, 시안이온의 질소와 탄소사이의 삼중 공유결합이 끊어지면 질소와 쉽게 결합하여 안정한 화합물을 형성할 수 있는 원소는 풍부한 농도로 존재하는 물분자내의 수소 이외에는 없을 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 8은 반응시간에 따라 생성된 ammoia의 농도와 미반응 시안의 농도를 나타낸 것이다.

Fig. 8에서 보는바와 같이 가수분해된 시안중의 질소는 모두 mamonia로 전환되는 것으로 판단된다. 그러나 반응시

간이 길어짐에 따라 측정된 ammoia 농도와 시안중의 질소가 100% ammoia로 전환되었다고 가정했을 때 예측된 ammoia농도와의 차이는 커져서 반응시간이 약 200sec일 때는 측정된 ammoia농도는 예측된 ammoia농도의 약 80%를 보이고 있다. 이는 시안의 전환율이 높아짐에 따라 생성된 ammoia의 농도도 높아졌으며, 또한 실험 수행시 시료채취과정에서 ammoia의 일부가 대기중으로 증발하는 양이 상대적으로 커졌기 때문인 것으로 판단된다.

한편 분해된 시안중의 탄소가 어떤 화합물의 형태로 존재하는가를 확인하기 위해 시료를 C-13 NMR로 표준시약 dioxane ($C_4H_8O_2$)을 사용해 정성분석한 결과, 탄소는 주로 formate ion의 형태로 존재하는 것이 밝혀졌다.

ammoia실험결과의 신뢰도를 확인하기 위하여, 질소와 탄소에 대한 mass balance를 조사하였다. 질소의 경우 반응전의 시안농도와 반응후의 ammonia의 농도를 이용해 비교하였으며, 탄소의 경우에는 반응전의 시안농도와, 반응후의 total organic carbon (TOC) 측정값을 이용하여 비교하였다. 그 결과를 Fig. 9에 반응온도에 따라 나타내었다. Fig. 9에서 보면 질소나 탄소의 회수량은 모두 반응에 사용된 총량의 약 0.8에서 1.1사이로 나타났다. 이는 승온 · 승압의 continuous flow reactor를 사용하는 경우 얻어지는 통상적인 회수율이 범위에 해당된다. 그러나 본 실험에서는 그 이

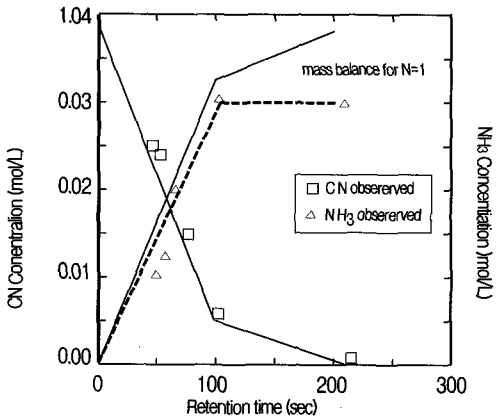

Figure. 8. Destruction of cyanide cyanide & formation of ammonia at 448° k. 102atm

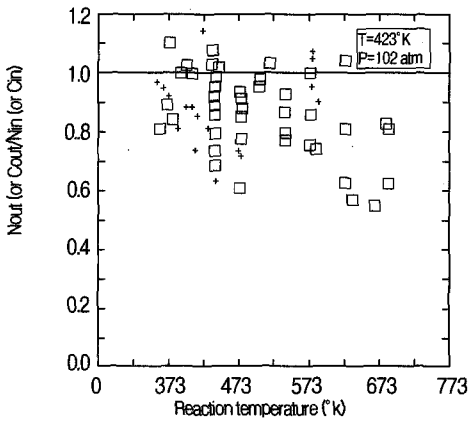

Figure. 9 Material balance for nitrogen & carbon.

하의 값을 얻은 경우도 드물지 않은 것으로 나타났다.

특히 질소의 경우, 623°K이상의 반응온도에서는 대략 0.6에서 0.8사이의 낮은 회수율을 보이고 있는데, 이 때의 시안의 전환율은 대부분 0.999이상으로써 반응후의 시료에는 질소가 거의 ammonia의 형태로 존재한다. 기존의 연구결과, ammonia는 수용액에서 약 923°K온도까지는 산소가 존재하더라도 분해되지 않고 안정하게 남아 있다는 것이 알려져 있다. 따라서, 일단 형성된 ammonia가 본 실험조건에서는 분해를 일을키지 않았을 것이지만 그럼에도 불구하고 상대적으로 낮은 회수율이 관찰되는 이유는 시료의 pH가 10에서 11정도로 높아져 시료채취시 증기상으로의 증발로 손실이 비교적 쉽게 일어났기 때문일 것으로 판단된다.

다음호에 계속…