

황의 Sublimatographic Characters에 관한 연구

東亞大學校 工科大学 化學工學科

손진언·김주봉

(1972年 5月 17日 受理)

Study on the Sublimatographic Characters of Sulfur

by

Sohn Jin-un, Kim Joo-bong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dong-A University.

Abstract

Sublimatographic study on the method of test for sulfur in the petroleum and rubber products was as following results:

- (1) The relation between the heating temperature(t_h) and the vacuum condensing point(V.C.P.) of sulfur at different degree of vacuum appeared as Fig.4. The results were in good agreement with those expected from the t_h -V.C.P. curves of sublimatographic separation of sulfur.
- (2) The relation between the degree of vacuum and the V.C.P. at different heating temperature of sulfur appeared as follows;

$$t_{v.c.p.} = \alpha + \beta \log P_{va}$$

- (3) The V.C.P. of sulfur could be physical property comparing with melting point and boiling point.
- (4) The relation between the V.C.P. and the quantity of sublimation of sulfur becomes quantitative as Fig.7.

서론

새로운 분석법인 Sublimatography에 의하여 V.C.P. (Vacuum condensing point)를 결정하고 이것을 이용하면 Stull^{1~3)} 등은 혼합물계의 분리가 가능하다 했고 Kuradani⁴⁾는 이것을 새로운 물리화학적 실험법의 하나로써 취급하였으며 Shibata^{5~8)} 등은 Sublimatoscope의 고안 및 개량과 Sublimatography의 분석화학에의 응용을 시사하였다.

그리고 Yamagawa^{9~15)} 등은 여러 가지 혼합물의 분리에 대한 결과를 보고하였으며 본 연구진은^{16~17)} α -나프톨 등 몇가지에 대한 V.C.P.의 결정 및 물질전달에 관한 연구를 보고하였으며 또한 벤젠디카르복실산 및 톨루산이성체의 분리정도 보고한 바 있다¹⁸⁾.

이러한 연구방법에 따라 이때까지 알려진 황분 측정방법^{19~31)}과 석유제품이나 고무제품 중의 황분 측정방법^{32~41)}이 매우 복잡하며 장시간을 필요로 하고 극히

그 적용범위가 한정되고 있으며 간섭현상이 많아 조작상에 많은 어려운 점을 지니고 있어서 이러한 결점을 해결하기 위하여 새로운 분석법의 하나로써 Sublimatography에 적용시켰다.

본 실험은 유리황을 시료로 하여 이것의 V.C.P.를 결정하고 이에 따르는 여러 가지 Sublimatographic 특성을 조사하여 유리황의 새로운 분석법이 됨을 보고하는 바이다.

실험

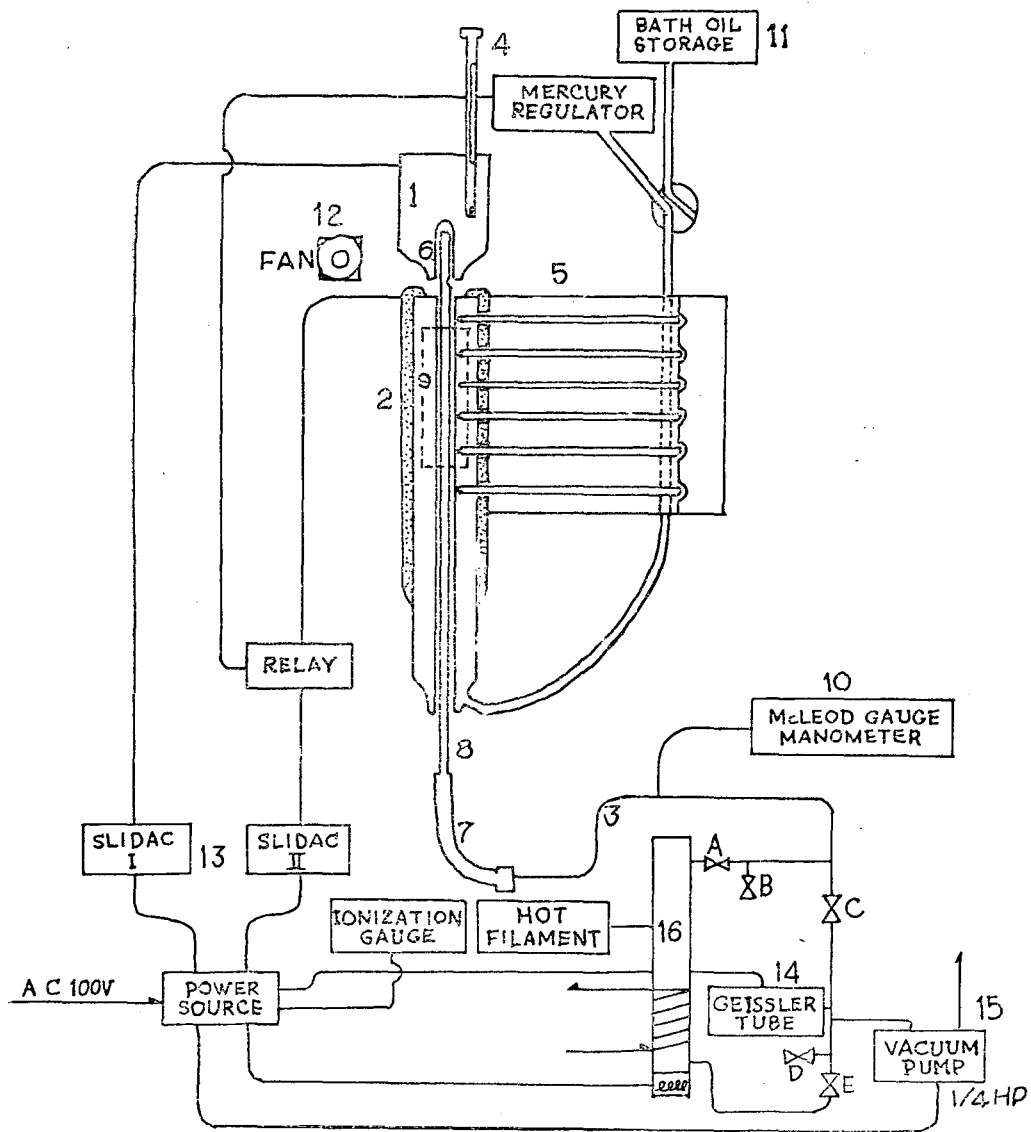
1. 시료

실험에서 시료로 사용된 황은 KATAYAMA CHEMICALS LTD. (Extra Pure Reagent)제를 Sublimatoscope⁹⁾로서 승화, 응축 재결정하여 사용하였다.

2. 장 치

2-1. Sublimatoscope

TOSHINSHA(Tokyo, Japan)제로 Fig.1과 같은 개



- | | |
|-----------------------------------|------------------------|
| 1. Upper furnace | 6. Sample chamber |
| 2. Down furnace | 7. Vacuum-Gum tube |
| 3. Vacuum system | 8. Sublimator tube |
| 4. Thermometer | 9. Sight glass |
| 5. Thermometer ($t_1 \sim t_6$) | 10. Oil diffusion pump |

Fig. 1 Schematic apparatus for sublimatography

량형 Sublimatoscope⁸⁾를 사용하였다. 이 장치의 중요 부분은 Upper furnace(Fig.1의 1)와 Down furnace(Fig.1의 2) 및 Vacuum system(Fig.1의 3)의 세가지 부분이다.

(가) Upper furnace

시료를 가열하여 승화시키는 전기로이며 Aluminium block를 가공한 것을 주체로 사용하고 있으므로 열용량이 커서 냉각에 상당한 시간을 요하므로 block내에 많은 공기통로용 구멍을 마련해 두고 Fan(Fig.1의 12)에 의하여 자동적으로 공기냉각이 되도록 설계되어 있

으므로 Down furnace의 Sublimato-tube가 주위의 온도와 열적평형에 도달하는데는 약 20분의 시간이요 하므로 이 시간동안은 Sublimato-tube의 윗 부분인 Sample Chamber(Fig.1의 6)는 공기냉각될 수 있도록 하기 위하여 Down furnace와 분리되고 있으며 실험중 일정한 온도를 유지시키기 위하여 온도조절기가 장치되어 있고 Slidac에 의하여 조절할 수 있도록 설계되어 있다.

(나) Down furnace(Constant Temperature Gradient Furnace)

승화된 물질의 증기를 응축 결정시키는 전기로이며 파이렉스제 이중유리관(내관의 내경 11 mm, 외관의 외경 50 mm)으로서, 내관 속에 Sublimato-tube를 넣도록 되어 있으며 외관 외부에는 저항선을 상부는 조밀하게, 하부는 드물게 감아 상부가 고온이고 아래로 갈수록 저온이 되어 일정한 온도기울기를 나타낼 수 있도록 제작되어 있고 저항선은 열손실을 방지하기 위하여 석면과 석고로 잘 싸여 있어 보온되고 중심부에 응축결정되는 모양을 육안으로 볼 수 있도록 Sight Glass(Fig.1의 9)가 있고 측면에는 측정용온도계(Fig.1의 5)가 부착되어 있으며 관 후면으로부터의 조명에 의하여 더욱 응축결정 및 온도관찰의 효과를 높히도록 되어 있다. Down furnace의 이중유리관 jacket내는 Bath Oil Storage(Fig.1의 11)를 통하여 Scwarane Oil(B.P. 350°C)이 충만되어 있고 열팽창과 수축에 따른 온도조절용 Mercury Regulator와 연결되어 Relay에 의하여 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 정밀도로 온도기울기를 조절할 수 있도록 설계되어 있다.

(다) Vacuum System

Fig.1의 3 내부에 Rotary Pump 및 Diffusion Pump가 연결되어 있어 10^{-2}mm-Hg 까지는 Rotary Pump만으로, 그 이상의 고진공도를 위하여는 Oil Diffusion Pump를 Valve(A~E)에 의하여 임의로 조절할 수 있도록 되어 있으며 진공도는 Geissler tube, Moleod Gauge, Manometer, Hot Filament type의 Ionization Gauge meter 등에 의하여 측정된다.

2-2. 시료관 및 응축용 유리관

(가) Cylindrical Sublimato-tube

응축결정용 유리관으로서 Fig.2와 같이 외경 9 mm, 길이 500 mm의 보통 유리관의 한 끝을 Fig.2의 차례와 같이 가열하여 neck(b)를 마련하여 glass wool을 넣고 (c) 그 위에 시료를 넣어 (d) 다시 glass wool로 막아 용봉(e)하여 Sample Chamber를 만든 것을 Down furnace의 아래로부터 삽입하여 윗 부분인 Sample Chamber는 Down furnace의 윗쪽으로 나와 Upper furnace로 덮어 썬을 수 있게 되며 아래 부분은 Down

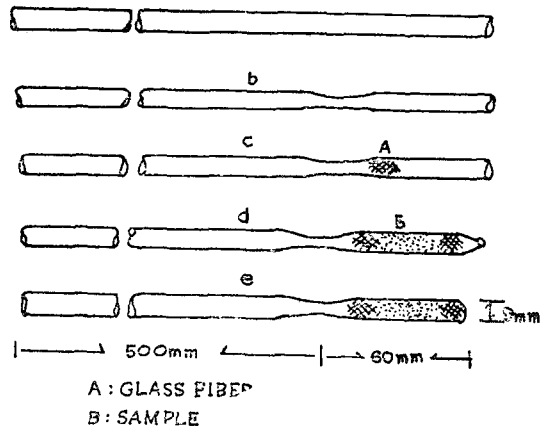


Fig. 2 Cylindrical Sublimato-tube for sampling.

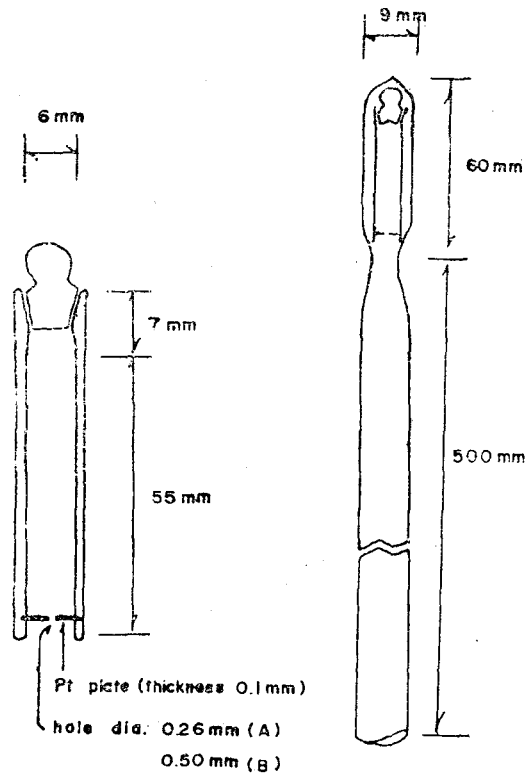


Fig. 3 Weighing tube and Sublimato-tube

furnace 에 의하여 일정한 온도기울기를 나타내는 응축 결정관이 된다.

(나) Weighing tube

시료의 단위시간당 승화량을 구하기 위하여 칭량용 유리관을 Fig.3 과 같이 제작하여 이 관 속에 일정량의 시료를 넣은 후 Sublimato-tube 의 Sample Chamber 에 넣고 Fig.2 와 같은 순서로 용융하여 앞과 같은 방법으로 실험에 사용한다.

3. V.C.P. 및 진공도측정

3-1. Sublimato-tube 의 윗 부분인 Sample Chamber 에 매 실험마다 시료를 0.5g 씩 넣는다.

3-2. 이 관을 가열승화온도보다 낮은 온도기울기를 나타내는 Down furnace 에 넣어 고정시키고 약 20 분 동안 온도평형이 이루어지도록 한다.

3-3. 다음 다른 한 끝을 Vacuum system 에 연결하고 이 관 속의 진공도가 $10^1, 10^0, 10^{-1}, 10^{-2}$ mm-Hg. 인 4 가지 경우에 대하여 실험하였다.

3-4. 이 때 관 속의 진공도는 Geissler tube(Fig.1. 의 14)와 Mcleod Gauge Manometer(Fig.1 의 10)로서 측정하여 실험중 진공도가 일정하도록 Vacuum system 을 조정한다.

3-5. 이와 같이 온도평형과 진공도가 일정하게 계속 되면 Sample Chamber 부분을 Upper furnace 로 덮어 석위 일정한 온도로 가열하면 승화가 시작된다. 이 때의 가열승화온도가 $t_h(^{\circ}C)$ 이다.

3-6. 가열시간의 경과에 따라 Sublimato-tube 내에 승화된 증기분자의 이동과 함께 응축이 시작되고 응축되

는 모양을 Sight Glass 를 통하여 육안으로 볼 수 있다. 이 때 응축결정되는 부분의 온도가 그 시료의 V.C.P. ($^{\circ}C$)이다.

4. 승화량 측정

4-1. Sublimato-tube 의 Sample Chamber 에 Fig.3 과 같은 Weighing tube(매 실험마다 약 0.05~0.1g 의 범위에서 미량화학저울로 정확히 측정하여 넣음)를 넣는다.

4-2. 이 관을 10^{-2} mm-Hg. 에서 앞과 같은 순서로 일정한 시간동안 승화시킨 다음 Sample Chamber 속에 들어있는 Weighing tube 를 꺼내어 미량화학저울로 그 무게의 감소를 측정하여 단위시간에 대한 승화량을 구하였다.

결과 및 고찰

1. 가열승화온도(t_h)와 V.C.P. 와의 관계;

진공도($10^1, 10^0, 10^{-1}, 10^{-2}$ mm-Hg.)에 따라 나타난 결과는 Fig.4 와 같은 t_h -V.C.P. 곡선으로 그렸다.

2. 진공도(P_{va})와 V.C.P. 와의 관계

t_h 를 파라메트로 하고 진공도와 V.C.P. 와의 관계는 Fig.5 와 같이 각각 그 V.C.P. 가 P_{va} 에 비례하여, 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$t_{v.c.p.} = \alpha + \beta \log P_{va}$$

(단 α, β 는 비례상수)

3. 물리적 정수로서의 V.C.P. 표시법

황의 V.C.P. 를 m.p., B.P. 와 대조하여 Table 1 과 같이 나타내었다.

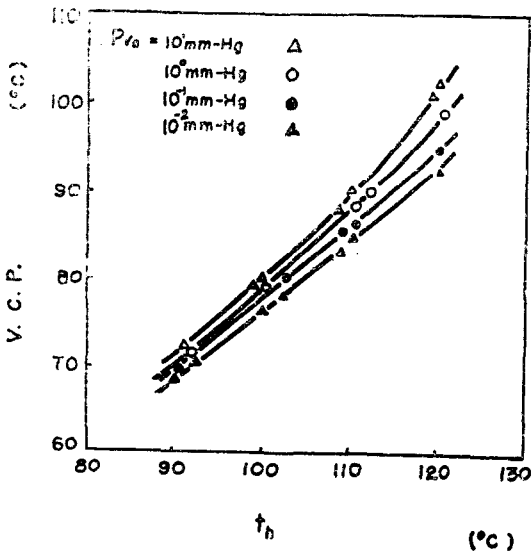


Fig. 4 V.C.P. vs. t_h of sulfur at different degree of vacuum(P_{va}).

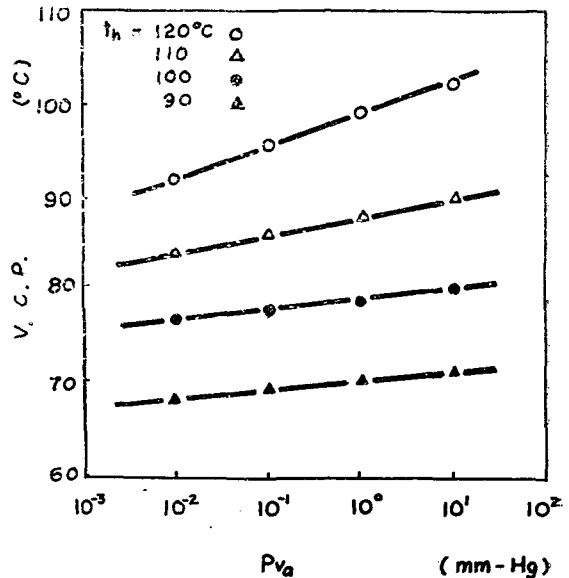


Fig. 5 V.C.P. vs. P_{va} of sulfur at different heating temperature(t_h)($^{\circ}C$).

4. 가열시간과 승화량과의 관계

Table 2 와 같이 t_h 가 높아질수록 가열시간이 단축되며 Fig.6 과 같이 승화량은 가열시간에 비례함을 알 수 있다.

5. V.C.P.와 승화량과의 관계

Fig.7 과 같이 V.C.P. 는 승화량이 증가함에 따라 높아지나 어느 한계점 이상에서는 일정하게 된다.

Table. 2 Quantity of Sublimation of Sulfur at 10^{-2} mmHg.

$t_h(^{\circ}\text{C})$	heating time, (min)				
	5	7	10	15	20
120	0.34	1.60	—	—	—
110	0.08	0.15	0.23	0.56	1.66
100	—	0.10	0.14	0.24	0.69
90	—	—	—	0.06	0.31

(Quantity unit=mg.)

Table. 1 Vacuum Condensing Point of Sulfur as Physical Properties

Melting point, $^{\circ}\text{C}$	Boiling point, $^{\circ}\text{C}$	Vacuum condensing point, $\left(\frac{\partial t_{v.c.p.}}{\partial t_h}\right) P_{va}$			
		$\left(\frac{69}{90}\right) 1 \times 10^{-2}$	$\left(\frac{70}{91}\right) 1 \times 10^{-1}$	$\left(\frac{72}{92}\right) 1 \times 10^0$	$\left(\frac{73}{91}\right) 1 \times 10^1$
112.8 : tr mel. 95.5	444.6	$\left(\frac{71}{93}\right) 1 \times 10^{-2}$	$\left(\frac{80}{103}\right) 1 \times 10^{-1}$	$\left(\frac{79}{100}\right) 1 \times 10^0$	$\left(\frac{79}{99}\right) 1 \times 10^1$
		$\left(\frac{76}{100}\right) 1 \times 10^{-2}$	$\left(\frac{85}{109}\right) 1 \times 10^{-1}$	$\left(\frac{88}{110}\right) 1 \times 10^0$	$\left(\frac{80}{100}\right) 1 \times 10^1$
		$\left(\frac{78}{100}\right) 1 \times 10^{-2}$	$\left(\frac{86}{110}\right) 1 \times 10^{-1}$	$\left(\frac{90}{112}\right) 1 \times 10^0$	$\left(\frac{88}{108}\right) 1 \times 10^1$
		$\left(\frac{83}{108}\right) 1 \times 10^{-2}$	$\left(\frac{94}{120}\right) 1 \times 10^{-1}$	$\left(\frac{99}{120}\right) 1 \times 10^0$	$\left(\frac{90}{110}\right) 1 \times 10^1$
		$\left(\frac{85}{110}\right) 1 \times 10^{-2}$			$\left(\frac{101}{119}\right) 1 \times 10^1$
		$\left(\frac{92}{120}\right) 1 \times 10^{-2}$			$\left(\frac{102}{120}\right) 1 \times 10^1$

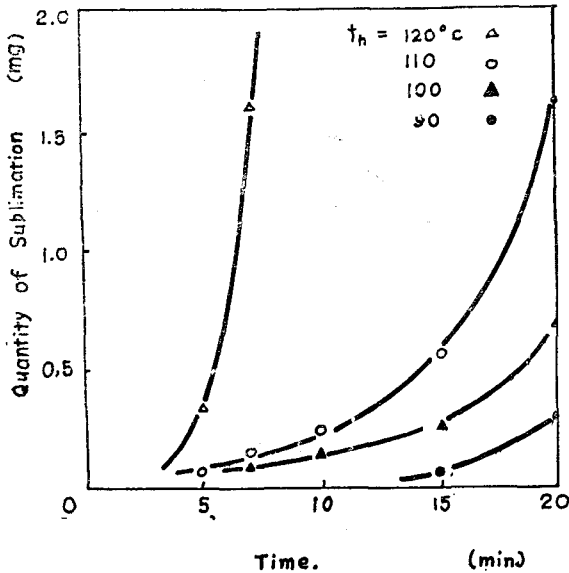


Fig. 6 Quantity of sublimation of sulfur vs. heating time at 10^{-2} mm-Hg, different heating temperature.

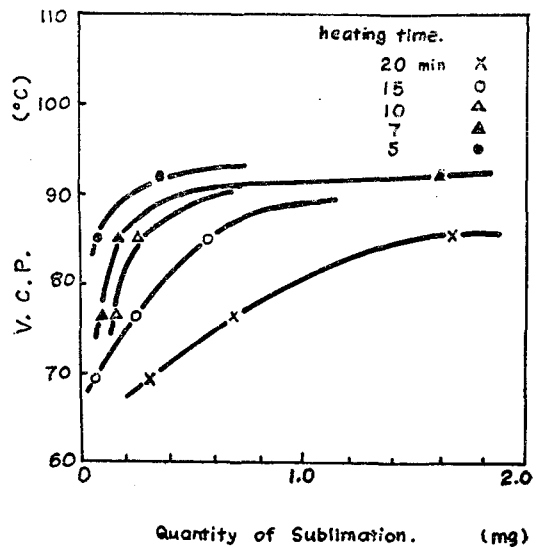


Fig. 7 V.C.P. vs. Quantity of sublimation of Sulfur at 10^{-2} mm-Hg.

결 론

1. 황의 가열승화온도와 V.C.P. 및 진공도 사이에는 일정한 진공도에서는 t_h -V.C.P. 곡선이 얻어지며 이 곡선에 따라 황의 분리성을 확인할 수 있다.

2. 일정한 조건아래에서 결정된 황의 V.C.P.는 그때의 승화량과 정량적인 관계가 성립되므로, 시료인 황의 V.C.P.를 정확히 결정하므로써 그 때의 황함량을 결정할 수 있다.

3. 진공도 10^{-2} mm·Hg.에서 황의 승화량을 구할 수 있는 가장 적당한 조건은 $t_h=110^\circ\text{C}$ 이고, $t_h=120^\circ\text{C}$ 이면 7분 이내에, $t_h=100^\circ\text{C}$ 이면 7분 이상, $t_h=90^\circ\text{C}$ 이면 15분 이상 가열하여야만 그 양을 알 수가 있다.

이와 같은 Sublimatography에 의한 황의 확인방법은 짧은 시간내에 쉽게 조작할 수 있어 제품중에 함유되는 미량의 유리된 황을 신속히 분석할 수 있다.

끝으로 본 실험은 1971년도 문교부학술연구 조성비에 의하여 수행된 것으로서 동아대학교 및 문교부 당국에 진심으로 감사드리는 바이다.

참 고 문 헌

1. Stull, D.R., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517 (1947)
2. Behrens, M., Fischer, A., *Natur Wiss.*, **41**, 13 (1954)
3. Gross, D., Grodsky, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1678 (1955)
4. Kuradani, K., Shimauchi, T., "*Recent Experimental Methods in Physical Chemistry*" Vol. 1 (Nankodo, Tokyo 1957) pp. 66
5. Shibata, E., Saito, S., *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 604 (1959)
6. Shibata, E., *Vacuum Chemistry (Shinku Kagaku)*, **8**, 8 (1960)
7. Shibata, E., *Kagaku no Ryoiki*, **15**, 150 (1961)
8. Shibata, E., Saito, S., *JAPAN ANALYST (Bunseki Kagaku)*, **10**, 928 (1961)
9. Yamagawa, K., *Kagaku no Ryoiki*, **16**, 2 (1962)
10. Yoshimura, K., *JAPAN ANALYST (Bunseki Kagaku)*, **11**, 397 (1962)
11. Yoshimura, K., *Ibid.*, **11**, 488 (1962)
12. Yoshimura, K., *Ibid.*, **11**, 678 (1962)
13. Yoshimura, K., *Ibid.*, **11**, 683 (1962)
14. Saito, S., Kinoshida, M., *Kamii I., Vacuum Chemistry (Shinku Kagaku)*, **12**, 252 (1964)
15. Kinoshida, M., Saito, S., *Ibid.*, **13**, 5 (1965)
16. Sohn, J.U., Kim, J.B., *J. Korean Chem. Soc.*, **14**, 321 (1970)
17. Kim, J.B., *J. Korean Inst. of Chem. Engrs.*, **9**, 57 (1971)
18. Sohn, J.U., Kim, J.B., *Theses Collection, Vol. 5 (College of Eng., Dong-A University, Busan, Korea 1972)* pp. 15
19. Buchoff, Ingber, Brady, *Anal. Chem.*, **27**, 1041 (1955)
20. Iwasaki, I., Utsumi, S., Hagino, K., Ozawa, T., Tarudani, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 847 (1959)
21. 岩崎 外, 日化, **79**, 38 (1958)
22. A.P.H.A., "Standard Methods for the Examination Water, Sewage and Industrial Wastes," 10th Ed. (1955) pp. 273
23. A.S.T.M., "Manual on Industrial Water and Industrial Waste Water," 2nd Ed. (1962)
24. Snell, F.D., Snell, C.T., "*Colorimetric Methods of Analysis*," Vol. 2, (D. Van Nostrand Co. Inc. 1959) pp. 670
25. 武者宗一郎, 日化, **72**, 752 (1951)
26. 工業用水試驗法 JIS K0101 (1960)
27. "下水試驗法"(水道協會; 日本 1953)
28. 内海喩, 日化, **74**, 608 (1953)
29. 三宅, 北野, "水質化學分析法"(地人書館, 東京 1970) pp. 126
30. 廣瀬孝太郎, "工場廢水とその處理"(技報堂, 東京 1964) pp. 586; 593; 596
31. "用水廢水便覽"(丸善, 東京 1964) pp. 1551; 1594
32. JIS 핸드ブック(石油), (日本規格協會 1971) pp. 243; 249
33. "石油製品いおう分試驗方法"(ランプ法) JIS K2262 (1965)
34. 上同(ボンベ法) JIS K 2263 (1970)
35. A.S.T.M., "ASTM Standards on Petroleum and Lubricants" Method D1266-64T (1968)
36. *Ibid.*, D129-64 (1968)
37. Drushel, H.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1819 (1967)
38. Institute of Petroleum, "IP Standards for Petroleum and Its Products" Method. No. 63155 (1968)
39. Schluter, E.C. Jr., *Anal. Chem.*, **32**, 413 (1960)
40. 占部, 坂口, ゴム協, **39**, 352 (1966)
41. 神原, 外三人, "合成ゴムハンドブック(増訂新版, 朝倉, 東京 1967) pp. 921.