

圖4 Cylinder 磨耗率과 冷却水 溫度와의 關係

7. 結 論

以上 低質油 使用上 Cylinder liner 의 磨耗에 對해서 略述하였으나, 低質油가 갖는 複雜한 特性이나 學動이 充分히 把握되지 않았기 때문에 滿足할만한 方法은 確立되지 못하였으며, 더욱 liner 의 磨耗에 對해서는 燃料油의 性狀外에 Cylinder liner 의 材質 機關型式 및 構造 運轉取扱 條件 liner 의 工作精度 Piston ring, Cylinder 油 및 注油法 等に 依한 影響도 많다. 그러나 最 終段階에 있어서는 燃料油의 淸淨問題가 다르기 때문에 淨油管理方式이나, 淨油裝置의 改善에 努力하여야 할 것이다.

參 考 文 獻

- 1) "The Treatment of Heavy oil" The Motor Ship oct 1965.
- 2) Cylinder liner의 磨耗と C 重油 潤滑油 山根幸造著
- 3) 燃料와 燃燒 田太熙著
- 4) Internal Combustion Engine (Vol1. 3' Vol1. 6(2月3月11月) 山海堂
- 5) 日本舶用機關學會誌 (Vol1. No. 3, No. 4, Vol2, No. 5, Vol3, No. 2 Vol4, No. 2)

철강폐액에서 적색안료(벤가라) 및
아황산 소오다 제조에 관한 연구

김 은 식 · 정 경 규

A Study of the Preparation of Pigment(Iron redoxide)
and sodium bisulfite from pickling liquor of iron.

Kim Un Shik · Kyung Kyu Jyung

Abstract

Preparation of iron red oxide(Fe_2O_3) from Pickling liquor of iron is not reported.
On this Study, We have researched quantitatively.

The results are as follows:

1. Preparation of ferrous sulphate from pickling liquor yielded 15% at condensed time 60 minutes and condensed concentration 65%.
2. Equation to show the preparation of ferrous Sulphate from pickling liquor may be represented as follows;
$$Fe + H_2SO_4 + XH_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot 7H_2O + (X-7)H_2O + H_2$$
3. Preparation of ferrous sulphate from pickling liquor added iron turnings yielded 62% at 4.8% Iron added.
4. Preparation of pigment iron red oxide(Fe_2O_3) from ferrous sulphate yielded 80% at reaction temperature $65^\circ C$ and reaction time 70 hours.

< 목 차 >

I. 서 론

II. 실험

III. 결과 및 고찰

IV. 결 론

V. 참고문헌

I. 서 론

철강공업의 발달에 따라 철강표면을 황산으로 씻어 대규모로 제강하는 공장이 많이 건설되고 있다. 이들 공장에서 철강표면을 산으로 씻고, 남은 폐액은 황산을 포함하고 있으므로 인체에 는 물론 모든 생물체에 극히 유독하므로 폐액의 처리가 문제시 되고 있으나, 이에 대한 정략적 인 연구가 보고된 바 없으므로 본연구에서는 폐액을 처리하여 황산 제일철을 만들고 이 황산제 일철에서 적색안료(벤가라) 및 아황산소오다를 제조함으로써 폐액을 활용하고 아울러 공해방지 에 이바지하고자 본 연구결과를 보고한다.

II. 실 험

1) 시료 및 시약

a) 시료폐액 : Y철강회사 폐액~연록색으로 비중 $d^{25^{\circ}\text{C}}=1.00\sim1.40$ 황산제일철 함유율 9~15%, 유리산함유율 2~7%인 것 중에서 다음 4종의 폐액을 시료로 택했다.

Table 1. 시 료 폐 액

시 료	비중 ($d^{25^{\circ}\text{C}}$)	황산제1철 함유율(%)	유 리 산 함유율(%)
A	1.0691	9.58	2.0
B	1.1681	10.80	2.5
C	1.2071	12.96	5.0
D	1.3562	15.73	6.5

일정량의 폐액을三口 flask에 넣고, 기일기사관 냉각기 및 온도계를 장치한 다음 50°C 에서 30분간 환류시키고 실온까지 냉각하여 filter 한 것을 시료로 하용하였음

b) 황산제1철($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 녹반)

폐액에서 만든 황산제1철을 자체접시에 넣고 200°C

에서 3시간 건조하고, 진공데시케이터에 넣어둔 것을 시료로 사용하였음.

c) 염화제1주석, 황산망간, 과망간산칼리, 수산화나트륨, 황산, 염산, 수산나트륨, mono-chlorobenzoyl 등은 일본 和光약품의 특급품을 사용하였음.

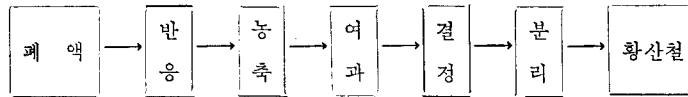
2) 폐액에서 황산제1철 제조

일정량의 폐액을 증류 후라스크에 넣고, 일정시간 증발 농축한 후 따뜻할 때 여과한 다음 냉각시켜 황산제1철의 녹색 결정을 얻었다. 이 결정을 데시케이터 내에 넣어 항량이 될때까지 건조시킨 후 평량하여 황산제1철의 수율을 계산하였다.

위와 같은 방법으로 시료 A, B, C, D에 관하여 실험한 결과 Table 2~5에 표시하였다.

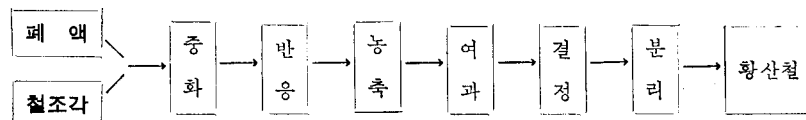
$$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O Yield} = \frac{\text{생성된 FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O 무게 (gr)}}{\text{시료무게 (gr)}} \times 100$$

폐액에서 황산제1철 제조공정도



3) 폐액에 철조각(90%)을 가하여 황산제1철 제조.

일정량의 폐액을 수조에 넣고, 유리산의 함유율을 적게하기 위하여 철조각을 가한후 가끔 저어 주면서 48시간 중화한후 filter 한 여액을 시료로 하여 실험 2와 같은 방법으로 황산제1철의 수율을 구하여 Table 6, Fig 6에 표시하였다.



4) 황산제1철에서 벤가라 제조

일정량의 황산제1철을 평량하여 자체접시에 넣어 이것을 전기로에 넣어 온도 650°C 에서 70시

간 배소하여 실온까지 냉각시키고 분쇄한 후 수회 물에 씻어 미반응의 황산철 및 황산분을 제거하고 물에 일어서 더립자의 것을 건조하여 325mesh에 통과시키고 남은 입자가 큰 것을 다시 분쇄하여 물에 씻고 건조시킨 후 325mesh에 통과시켜 제품으로 하였다.

5) 중아황산소오다 제조¹⁾

실험 4)에서 50g의 FeSO_4 가 열분해될 때 나오는 SO_2 gas를 20% 가성소오다 용액에 흡수시켜 NaHSO_3 20g을 얻었다. 그리고 SO_2 gas는 98% H_2SO_4 에 흡수시켜 제거하였다.

6) 벤가라(Fe_2O_3)의 물성시험

a) 산화제2철의 정량²⁾

시료 1g을 200 c. c. beaker에 정확히 달아 넣고, 염산(비중 1.81)15cc.를 가해서 가열용해 불용물이 가끔 백색이 될 때까지 서서히 가열을 계속한다. 다음 물을 가해서 전용량을 약 50cc.로 하고 이것을 250cc. mess flask에 넣고, flask 목을 잘 씻어 넣은 뒤 물을 가하여 정확히 250cc.가 되도록한다. 그 중 25cc.를 삼각 flask 300cc.에 취하여 약 10cc.가 될 때까지 농축하고 가열하면서 SnCl_2 용액³⁾을 무색이 될때까지 적하한 후 다음에 과잉의 2적을 가해서 급냉한다.

다음 염화제2수은 포화용액 10cc.를 가하고, 염화제1수은의 가는실 모양의 침전을 생기게 한 후 황산망간용액⁴⁾ 25cc.를 가하고 물을 100cc.를 가해서 과망간산칼륨표준용액⁵⁾을 서서히 적하하여 담홍색이 1분간 소실하지 않을 때를 End Point로 한다. 따로 동일조건하에서 blank test를 행하고, 다음식에 의해서 Fe_2O_3 의 %를 구하여 Table 7에 나타내었다.

$$C = \frac{G \times (E - E') \times 10}{S} \times 100$$

S : 시료(g)

G : 과망간산칼륨표준용액 1cc.에 상당하는 산화제2철의 량(g)

E : 과망간산칼륨용액사용량(cc)

E' : blank test(cc)

※ 과망간산칼륨표준액 1cc에 대한 산화

제2철량 : 수산나트륨(Sodium Oxalate)

0.25g을 500cc. beaker에 정확히 달아 넣고 약 90°C 열수 250cc.에 용해하고, 황산수(1:1) 15cc.를 가하고 액온을 60°C로 유지하고, 격렬히 저어주면서 과망간산칼륨표준용액을 매분 10cc.로 나누어서 적하하여 홍색이 1분간 소실하지 않을때를 End Point로 하고, 다음식에 의해서 산화제2철의 상당량 G를 구했다. (이 용액은 갈색시약병에 보관)

$$G = \frac{I \times 1.1917}{H}$$

G : 과망간산칼륨표준용액 1cc.에 대한 산화제2철량(g).

H : 과망간산칼륨표준용액사용량(cc)

I : 수산나트륨사용량(g)

b) 흡유량 측정⁶⁾

110°C에서 2시간 건조한 시료 3g을 glass관(200×200×5mm)에 취하고, 정제아마인유(산가

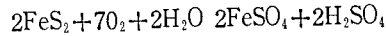
4이하)를 Burette로 부터 소량씩 시료의 중앙에 적하하고, 그때 그때 마다 유리막대기로 혼합시켜서 전체가 처음으로 하나의 작대기 모양으로 될때를 종점으로 하고, 혼합에 필요한 아마인 유량을 구하여 Table 7에 표시하였다.

$$\text{흡유량} = \frac{\text{아마인유량(c. c.)}}{\text{시료 (g)}} \times 100$$

Ⅲ. 결과 및 고찰

1) 폐액에서 황산제1철 제조

보통 황산제1철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)은 희박한 H_2SO_4 에 철조각을 넣고 가열하여 만드는 방법과 황철광과 나무를 섞어 재고 나무에 불을 붙여 불완전연소를 시켜 만드는 법이 알려져 있다. ⁵⁾



본 연구에서는 철강폐액에 포함되어 있는 철분과 황산을 반응시켜 황산제1철을 제조하였다.

Table 2 철강폐액의 농축농도에 따른 황산제1철의 수율 폐액비중 $d^{25^\circ\text{C}}=1.0691$

E×P No.	농 축 농 도 (%)	농 축 시 간 (Min.)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 수율 (%)	$\text{H}_2\text{SO}_4(2\%)$ 수율 (%)
RD-01	30	27	0.00	33.90
RD-02	40	33	0.21	45.17
RD-03	50	39	2.72	55.27
RD-04	55	42	6.26	59.69
RD-05	60	46	8.79	64.54
RD-06	65	50	9.58	70.19
RD-07	70	53	9.46	75.84
RD-08	75	57	9.17	81.49
RD-09	80	61	9.12	86.14

Table 3 철강폐액의 농축농도에 따른 황산제1철의 수율 폐액비중 $d^{25^\circ\text{C}}=1.1681$

E×P No.	농 축 농 도 (%)	농 축 시 간 (Min.)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 수율 (%)	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3$ 수율 (%)
RD-11	30	31	0.00	28.87
RD-12	40	36	0.24	39.11
RD-13	50	42	3.18	48.74
RD-14	55	45	6.96	53.44
RD-15	60	49	9.84	58.49
RD-16	65	43	10.80	63.36
RD-17	70	56	10.71	68.28
RD-18	75	60	10.31	73.12
RD-19	80	64	10.28	78.00

Table 4 철강폐액의 농축농도에 따른 황산제1철의 수율 폐액비중 $d^{25^\circ\text{C}}=1.2071$

E×P No.	농 축 농 도 (%)	농 축 시 간 (Min.)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 수율 (%)	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5$ 수율 (%)
RD-21	20	33	0.00	25.37
RD-22	30	38	0.31	31.81
RD-23	40	44	1.12	35.55
RD-24	45	47	4.76	39.29
RD-25	50	51	6.77	43.03
RD-26	55	55	9.15	46.77
RD-27	60	58	11.77	53.51
RD-28	65	62	12.96	54.25
RD-29	70	66	12.76	57.96

Table 5

철강폐액의 농축농도에 따른 황산제1철의 수율

폐액비중 $d^{25^{\circ}\text{C}}=1.3562$

E×P No.	농축농도 (%)	농축시간 (Min.)	FeSO ₄ ·7H ₂ O (수율%)	H ₂ SO ₄ 수율 (%)
RD-31	20	34	0.00	23.05
RD-32	30	39	0.36	26.67
RD-33	40	45	1.33	30.54
RD-34	45	48	1.05	31.17
RD-35	50	52	8.47	34.35
RD-36	55	56	10.8	38.73
RD-37	60	59	14.5	41.79
RD-38	65	63	15.7	45.65
RD-39	70	67	15.4	49.71

Table 2~4에서 알 수 있는 바와 같이 반응시간 약 60분과 농축율이 65%일 때 황산제1철의 수율이 15%로서 가장 좋으며, 65% 이상에서는 오히려 수율이 감소함을 나타내는데 이러한 현상은 65% 이상 농축될 때는 생성된 FeSO₄·7H₂O가 농축열에 의해서 결정수를 잃어버려 FeSO₄·5H₂O 상태로 되기 때문에 수율이 감소된다고 생각된다. 그리고 이때 다음과 같이 반응이 진행된다고 해석된다.



2) 폐액에 철조각을 가하여 황산제1철제조

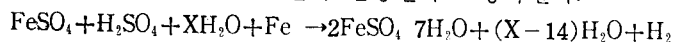
폐액에는 유리산이 존재하고 있으므로 이 산을 중화하기 위하여 철조각을 가하여 반응시켰다

Table 6

철강폐액에 철조각을 첨가했을 때의 황산제1철의 수율

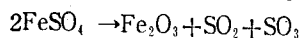
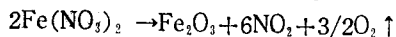
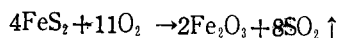
E×P No.	첨가한 철의 량 (%)	황산제1철의 수율 (%)	미반응 철의 량 (%)
RD-01	0.8	15.27	0
RD-02	1.2	25.11	0
RD-03	2.0	31.25	0
RD-04	2.8	37.50	0
RD-05	3.6	49.76	0
RD-06	4.8	62.52	0
RD-07	5.2	62.28	0.4
RD-08	6.0	62.16	1.2

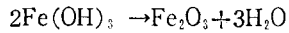
Table 6에서 알 수 있는 바와 같이 황산제1철의 수율이 62%로서 철분 첨가량이 4.8%일 때 가장 좋으며, 4.8% 이상에서는 증가하지 않는다. 이유는 폐액내의 유리산의 함량에 따라 달라진다고 생각된다. 이때의 반응은 다음과 같이 진행된다고 생각된다.



3. 황산제1철에서 벤가라 제조

벤가라의 화학적조성은 Fe₂O₃로서 천연에서는 적철광의 주성분이며 철의 황화물을 공기중에서 배소, 초산철, 유산철 혹은 수산화제2철 등을 가열 분해해서 얻으며, 그 반응은 다음과 같다⁹⁾





벤가라는 만드는 방법에 따라서 그 원료에 따라서 암적색 내지 선적색 분말 안료로서 사용되어지고 있다.

FeSO₄가 100% 분해하여 벤가라가 되면 색이 암적색이 되므로 80% 정도 분해 하였을때 배소를 그친다. 그리고 이 분해반응은 서서히 진행시키므로써 아주 훌륭한 적색안료로 된다.

Table 7 황산제1철의 반응시간 농도와 산화제2철의 수율

E×P No.	반응온도(°C)	Fe ₂ O ₃ 의 수율 (%)	반응시간 (hr)	Fe ₂ O ₃ 의 수율 (%)
RM-01	400	0.92	20	1.2
RM-02	450	2.14	30	3.7
RM-03	500	9.63	40	27.5
RM-04	550	28.87	50	66.0
RM-05	600	63.68	60	75.1
RM-06	650	76.87	70	79.6
RM-07	700	79.65	80	Color change
RM-08	750	Color change		

Table 8 산화제2철의 성질

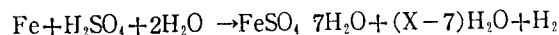
성질	No. 1	No. 2	No. 3
산화 제2철분(%)	96	87	78
비수용분(%)	4.6	4.6	4.5
수용분(%)	0.9	0.9	1.5
수용해성 (온)	1.0	1.0	1.2
수용해성 (냉)	용불용	용불용	용불용
염질가흡염	"	"	"
소산분용	분용	분용	분용
유량분용	37	32	27
소산분용 (%)	0.45	0.70	1.2

Table 7에서 알 수 있는 바와 같이 650°C, 70시간 배소하는 것이 벤가라 제조에 있어서 가장 좋은 반응조건이란 것을 알 수 있으며, 벤가라 1호의 수율은 20%, 2,3호의 수율은 25% 정도이다.

IV. 결 론

1. 철강폐액에서 황산제1철을 만들때 농축시간 60분, 농축율이 65% 일 때 수율이 가장 좋으며, 이 때 수율은 15%였다.

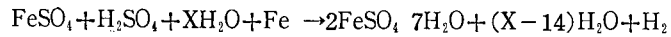
2. 철강폐액에서 황산제1철을 만들때의 반응식은



와 같이 진행된다고 할 수 있다.

3. 철강폐액에 철조각을 가하여 황산제1철을 만들 때 철조각 첨가농도는 4.8% 일 때 수율이 가장 좋으며 이때 수율은 62%였다.

4. 철강폐액에 철조각을 가하여 황산제1철을 만들때의 반응식은 다음과 같다.



5. 황산제1철로 부터 벤가라(Fe_2O_3)를 제조할때 반응온도 650°C 반응 시간은 70시간이 가장 좋은 조건이며, 약80% 반응하였을때 가장 좋은 벤가라가 얻어졌다.
6. 철강폐액 연 3600ton 으로 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 총생산량은 약 540ton이고 폐액에 철조각을 가하였을 때 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 총생산량은 2,232ton이다. 벤가라1호의 총생산량은 100ton, 2,3호의 생산량은 140ton이다.
7. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 540ton 으로 NaHSO_3 총생산량 35ton, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2,232ton으로 NaHSO_3 총생산량은 180ton이다.

V. 참고 문헌

- 1). Mattern, Fernelius : Inorg, Synthesis, 2,162(1946).
- 2). 顔料便覽 : p.299. p.300. p.61. p.70. p.85(1963).
- 3). 宇野昌平 : 無機製造化學 p.301(1957).
- 4). 顔料便覽 : p.70(1963).
- 5). 顔料便覽 : p.85(1963).

