

# Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O의 熱特性

李承甲\* · 尹昌鉉\*\*

## Thermal Characteristic of Sodium Sulfide Nonahydrates

Seung Gab Lee\* · Chang Hyun Yoon\*\*

### 1. 서 론

황화나트륨(Sodium Sulfide, Na<sub>2</sub>S)은 비스코 스테이온에서 황을 제거하거나 고무나 황색의 염료 제조, 부유선광(Ore flotation) 금속정련 등에 화학중간재로 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 또한 황화나트륨은 조해성(Hygroscopic)이 강하기 때문에 무수물을 제조하는 것이 까다로워<sup>2)</sup> 대부분이 수화물 형태로 공급된다. 이러한 조해성을 이용하여 최근에는 화학열펌프시스템(Chemical heat pump system)의 흡수제로서 사용되기도 한다.<sup>3)</sup>

황화나트륨은 최대 9개까지 결정수를 함유할 수 있고<sup>1)</sup> 가열하면 결정수가 떨어지며 이때 결정수가 떨어지는 온도는 압력에 따라 상당히 민감하게 변화한다.<sup>4)</sup> 뿐만 아니라 결정수의 숫자에 따라 용점도 달라지며 용점은 압력과는 거의 무관하다. 따라서 일정압력에서 9개의 결정수를 함유한 황화나트륨을 가열할 때 결정수 분해로 인한 복잡한 양상을 보이며 가장 두드러진 것이 가열시 발열현상을 나타내는 것이다.<sup>4)</sup> 대부분의 물질은 가열시 열역학적으로 안정한 방향으로 변화하며 이로 인해 흡열되는 형태로 상

변화(Phase transition)를 일으키게 된다.<sup>5)</sup>

따라서 본 논문에서는 9개의 결정수를 함유한 황화나트륨을 가열할 때 나타나는 발열현상을 규명하고자 하였다.

### 2. 실험

Junsei Chemical Co., Ltd.(일본)의 순도 96% 시약용 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O를 시료로 사용하였다.

이를 분석하기 위하여 Mettler(Swiss)사의 Differential Scanning Calorimeter(DSC)와 Thermogravimetric Analyzer(TGA)로 구성된 TA 3000 시스템을 사용하였다. 그림 1은 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O를 5°C/min의 가열속도로 280°C까지 주사한 DSC 분석결과로서 51°C에서의 흡열과 60°C에서의 발열현상이 가장 두드러짐을 볼 수 있다. 특히 60°C에서의 발열현상은 다른 물질에서는 보기드문 현상으로 이를 비교하기 위하여 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O의 DSC 분석결과를 그림 2에 보였다. 그림에서 보듯이 결정수 분해에 의한 흡열정점들만이 나타나 있으며 아무런 발열현상도 보이지 않는다.

이와같은 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O의 발열현상을 규명하기

\*昌原本所 熱流體機械室, Member of Thermo-and Hydraulic Machinery Lab.

\*\*昌原本所 熱流體機械室長, Head of Thermo-and Hydraulic Machinery Lab. Ph. D.

註: )内の 숫자는 참고문헌의 번호임.

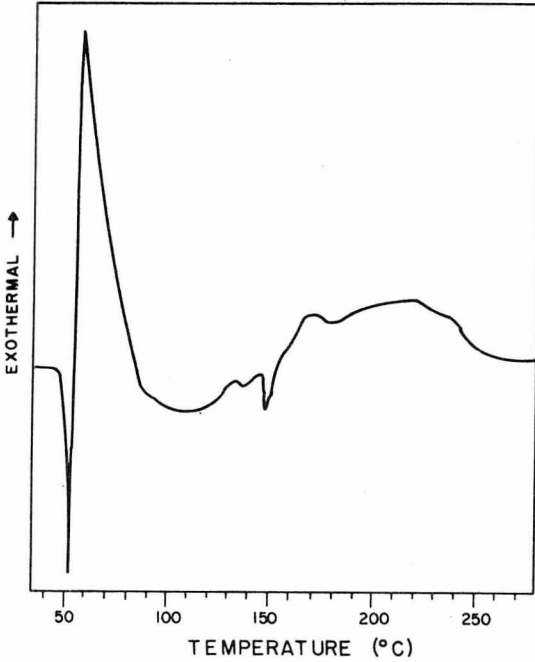


그림 1.  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 DSC Thermogram

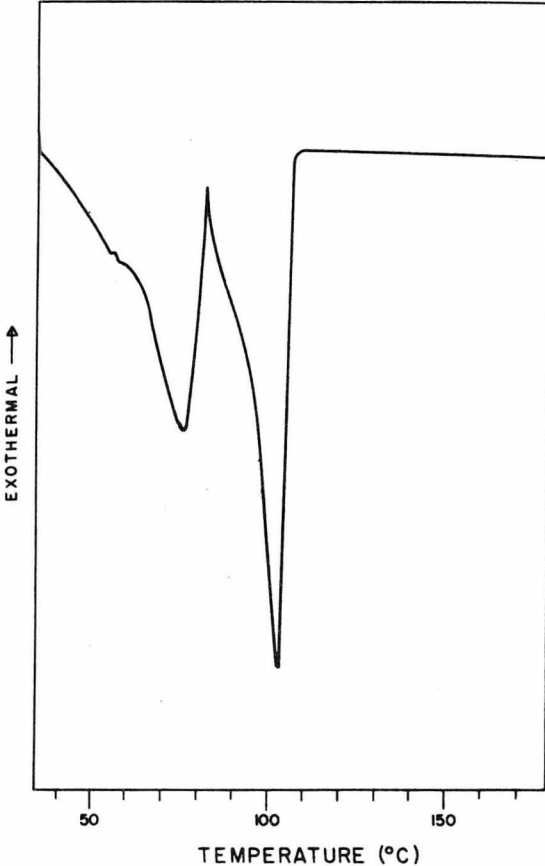


그림 2.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 DSC Thermogram

위해서  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  를 흡열과 발열정점 사이의 온도인  $56^\circ\text{C}$  까지, 발열정점 후인  $86^\circ\text{C}$ ,  $125^\circ\text{C}$ , 그리고  $150^\circ\text{C}$  까지 각각 가열처리한 후 DSC 에 의한 분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3 은  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  를 여러 온도에서 가열 처리한 후 DSC 분석결과를 비교한 것이다. 가열되지 않은 샘플은 크게 보아  $51^\circ\text{C}$  에서 흡열,  $60^\circ\text{C}$  에서 발열, 그리고  $160^\circ\text{C}$  부터  $250^\circ\text{C}$  정도 까지 발열현상을 보이고 있으나  $56^\circ\text{C}$  이상의 여러 온도에서 가열처리함으로써  $51^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  에서 나타난 흡·발열현상이 사라지고  $160^\circ\text{C}$  이상에서 나타난 발열현상도 가열처리온도가 높아짐에 따라 점차로 사라짐을 볼 수 있다.

그림 4 는  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  의 TGA 선도로서 3 단계를 거쳐 중량이 감소하며 대부분의 중량이  $65^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 그리고  $190^\circ\text{C}$  정도에서 감소됨을 DTG 선도에서 볼 수 있다.

그림 3 에서 보듯이  $51^\circ\text{C}$  에서 나타나는 흡열정점은  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  의 용점이  $50^\circ\text{C}$  정도이므로<sup>1,6)</sup>  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  의 용해에 의한 것임을 알 수 있다.  $56^\circ\text{C}$  와  $86^\circ\text{C}$  까지 가열처리된 샘플을 사용하여 얻은 곡선은 서로 대동소이하나 사전처리되지 않은 샘플과 비교할 때  $51^\circ\text{C}$  와  $60^\circ\text{C}$  에서 나타나는 흡·발열정점이 동시에 사라진 것이 가장 큰 차이점이라 볼 수 있다. 샘플을  $56^\circ\text{C}$  이상까지 가열처리하면  $51^\circ\text{C}$  의 흡열정점이 사라지므로  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  의 성분이  $56^\circ\text{C}$  이상에서 사라졌다고 볼 수 있으며 결정수의 분해에 의한 것을 예측할 수가 있다. 실제 그림 4 의 TGA 선도에서 보듯이 가열 즉시 지속적인 중량감소가 일어남을 볼 수가 있다. 따라서  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  를 가열할 때 지속적인 결정수 분해와 함께  $51^\circ\text{C}$  에서  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  가 용해되어 固相에서 液相으로 변하며  $56^\circ\text{C}$  정도에서  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  성분은 완전히 사라지게 된다.

한편  $\text{Na}_2\text{S}$  의 결정수와 의 화합물은 結晶水數가 적어짐에 따라 용해점이 높아지므로<sup>1,6)</sup> —예를 들어  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  의 용점은  $120^\circ\text{C}$ 임<sup>1)</sup> — $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9$

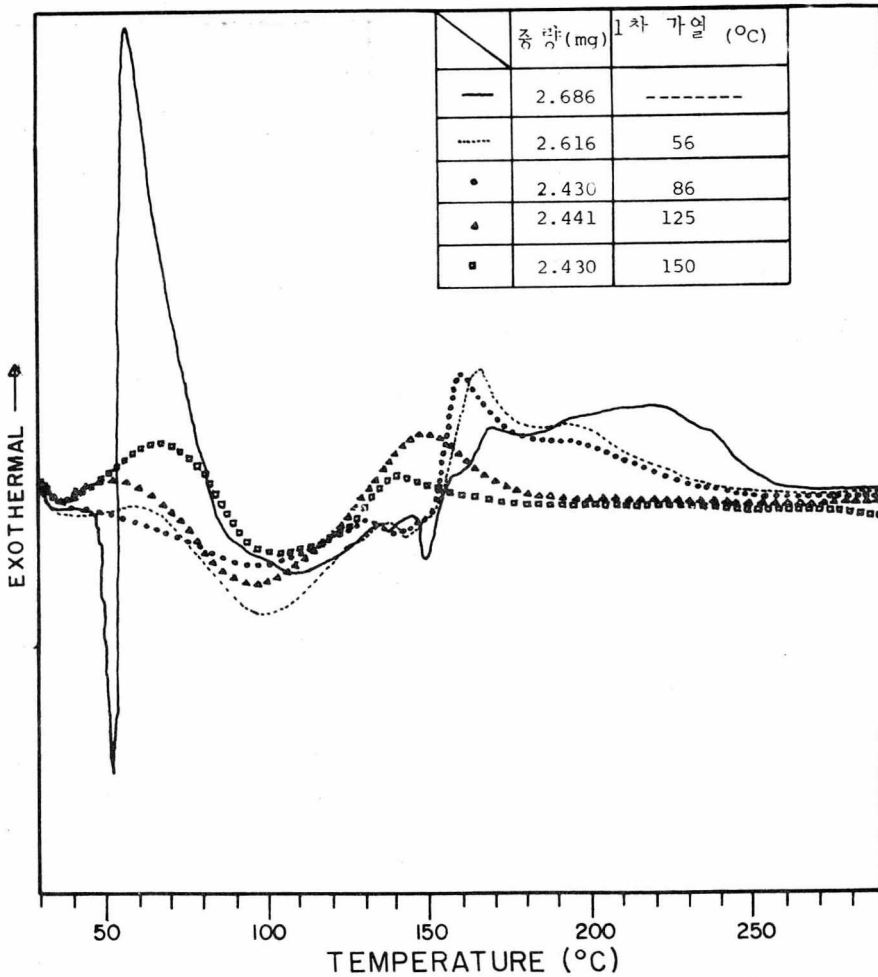


그림 3. 가열처리된  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 DSC 선도 비교

$\text{H}_2\text{O}$ 가 사라짐에 따라 液相에서 固相으로 다시 변화되어야만 열역학적으로 안정된다. 따라서  $60^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 발열현상은  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 보다 적은 數의 結晶水를 가진 化合物의 응고에 의한 현상임을 추측할 수가 있다.

그림 4에서 볼 때  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 가열시 계속적인 중량감소를 보이며 이러한 중량감소는 결정수의 분해에 의한 것이다. 결정수 분해시에는 이에 따른 엔탈피변화를 수반하며 흡열하게 된다. 따라서 그림 1, 3에 보인  $150^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 나타나는  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 DSC 선도는 相變化에 의한 흡열 및 발열, 결정수분해에 의한 흡열현상의 복합으로 나타난 것으로 간주할 수가 있다.

그림 5는 이와같은 현상을 분해하여 나타낸

것으로 실선으로 나타난 DSC 선도는  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 용해(A)와 9개보다 적은 數의 결정수를 가진 물질의 응고(B), 그리고 결정수 분해로 인한 흡열(C)의 조합으로 이루어진 것으로 볼 수 있다. 결정수 분해에 의한 흡열현상(C)은 그림 4에서 보듯이 중량의 대부분이  $65^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$ 에서 감소되므로 이 온도에서 각각 최대치를 갖는 2개의 흡열정점으로 분해하여 정성적으로 고려될 수 있다.

그림 3에서 보듯이  $150^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 나타나는 정점들은 모두 발열현상을 나타내고 있으며, 가열처리되는 온도에 따라 상당히 체계적으로 변화하고 있으나 현재의 실험결과로는 그 정체를 알 수가 없고 이에 대한 뚜렷한 자료도 없는 실정이다.  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 열적 성질은

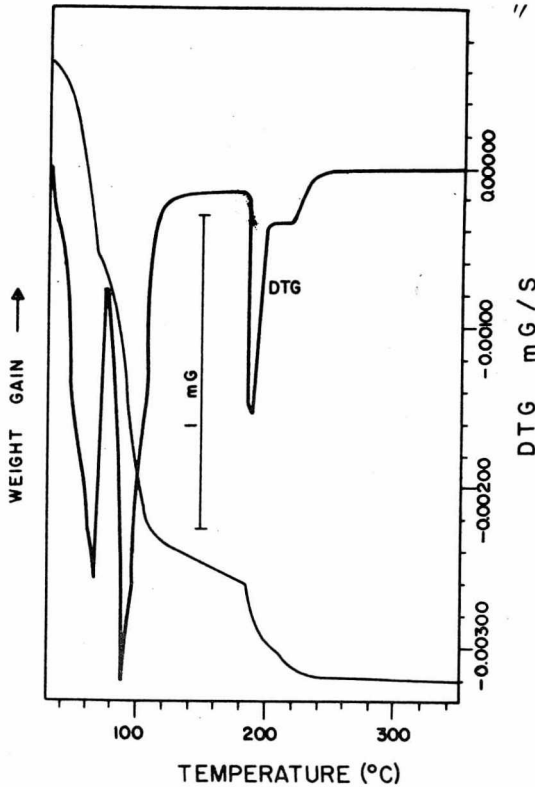


그림 4.  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 TGA(DTG)선도

화학열 펌프의 흡수제로 사용될 때 특히 필요하다. 그러나 이러한 목적으로 응용될 때의 온도는 최대  $100^\circ\text{C}$  정도이므로<sup>3)</sup> 본 보고에서는 간략하기로 한다.

본 실험은 대기압 하에서 이루어졌으나 화학열펌프 시스템은 진공에서 작동되는 것이 대부분이고<sup>7)</sup>, 또한  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 열적 성질은 압력에 따라 민감하게 변하므로<sup>4)</sup> 압력을 변수로 한 연구가 더 진행되어야 하겠다.

#### 4. 결 론

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 가열시 흡열 및 발열현상을 동시에 나타내는 물질로서  $51^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 흡열현상은  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 용해에 의한 것이며  $60^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 발열현상은 용융된 상태에서 결정수가 분리됨에 따라 용점이 더 높은 물질로

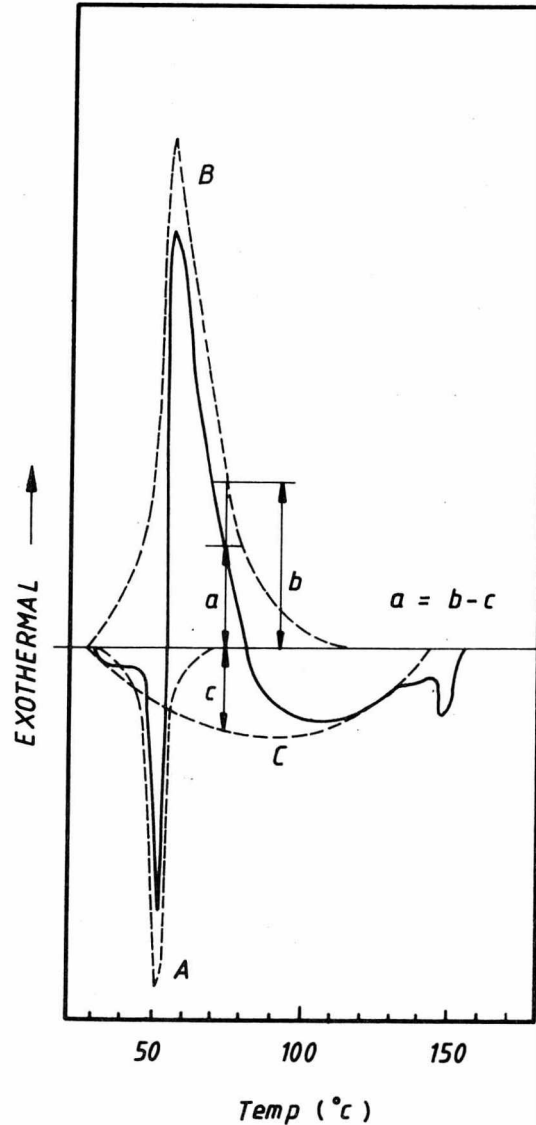


그림 5. DSC곡선의 정성적 분해

변화되어 일어나는 응고에 의한 현상이다. 이와 같은 相變化時에도 결정수 분해는 계속적으로 일어나며 이로 인한 흡열현상이 동시에 수반된다.

## 參 考 文 獻

1. M. Windholz, S. Budavari, L.Y. Stroumtsos, M.N. Fertig, *Merck Index*, Merck & Co., Inc. 9th ed.
2. F. Feher, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. 1, G. Brauer, Ed., Academic Press, New York, 2nd ed., pp.358-360, 1963.
3. Patent by Royal Institute of Technology in Stockholm, Sweden.
4. Unpublished data by KIMM.
5. Kenneth Denbigh, F.R.S., *The Principles of Chemical Equilibrium*, 3rd ed., Cambridge University Press, 1971.
- 6) 化學大辭典, Vol. 9, p.699, 化學大辭典編集委員會編, 日本共立出版株式會社。
- 7) Perer O'D. Offenhardt, *SUN; Mankind's Future Source of Energy*, Vol.1, Francis de Winter and Michael Cox, Ed., Pergamon Press, pp.488-489, 1978.