

## 용액 흡착에서의 표면과잉과 침잠열

박종기\* · 김종득

한국과학기술원 화학공학과  
(1986년 7월 4일 접수, 1986년 10월 28일 채택)

### Surface Excess and Heat of Immersion in the Adsorption from Solutions

Jong-Kee Park\* and Jong-Duk Kim

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology  
(Received 4 July 1986; accepted 28 October 1986)

#### 요 약

벤젠과 에탄올의 액상 혼합물이 활성탄 입자 표면에 흡착하는 현상에 대하여 표면과잉과 침잠열로 설명할 수 있는 열역학적 관계식을 유도하고 계산치와 실험치를 비교 검토하였다. 이 모델에서는 분자 크기에 의한 배제부피 효과를 고려하였으며 흡착상의 분자간 상호 작용을 흡착 형태를 반영하여 계산 하였다. Schay의 표면과잉, 선택도 등 실험 자료는 액상에 대하여 UNIQUAC 모델을 적용하고 흡착상에 대해서는 분자의 크기를 고려하여 흡착상의 분자가 국부화하여 주위와의 상호 작용을 무시할 때 가장 잘 설명되었고, 열량계로 측정된 침잠열 자료도 표면과잉으로 부터 얻어진 매개 변수로 잘 설명되었다.

**Abstract**—The surface excess and the heat of immersion in the adsorption from solutions were calorimetrically investigated for the benzene-ethanol mixtures on activated carbon powder. The surface excess and the heat of immersion, derived from the Gibbs adsorption equation and the adsorption capacity ratio representing the surface areas occupied, were calculated incorporating the UNIQUAC and its two-dimensional image for the adsorbed phase, and compared with Schay's surface excess data and the heats of immersion measured with the solution calorimeter. Approximating the localized adsorption interacting only with bulk phase and the excluded volume effect, the heats of immersion were satisfactorily calculated from the adsorption parameters optimized with the excess data.

#### 1. 서 론

고체 흡착제에 비전해성 용액이 흡착하는 액상 흡착은 흡착상의 양이 액상의 양에 비하여 대단히 적기 때문에 흡착상의 농도나 엔트로피는 유용한

열역학적 변수가 되지 못하고 주로 표면과잉과 침잠열을 측정함으로써 흡착 및 표면상태에 대한 연구가 계속되어 왔다 [1, 2]. Everett [3, 4]는 용액과의 교환 반응을 이용한 Langmuir형 단분자층 용액 흡착 모델을 설정하여 이상적인 계에 대해서 [3] 또

\*현주소: 한국전기통신공사

비이상적인 계에 대하여 격자모델형 분자간 상호작용을 고려하여 표면활동도 계수를 정의하여 적용하였다[4]. 그러나 정상용액으로 부터의 흡착상은 이상적임이 제시되었다[5]. Sircar 등[6, 7]은 2 혹은 3 성분계에 흡착시 표면에서의 이상성을 이용하여 표면과잉, 침잠열을 설명하였다.

실로 표면의 흡착상태는 이러한 이상성(perfect)에도 불구하고 액상의 비이상성, 즉 흡착제 표면상태의 불균일성[4, 8, 9], 흡착하는 분자들의 크기에서의 차이[4, 5, 8-10], 표면분자들 사이의 상호작용[4, 5, 8-12], 표면흡착의 다층화(multilayer) 및 표면에서의 분자 배열의 재배치[4, 15, 16]에 따라서 결정된다. Everett [4]는 분자의 크기를 고려해 주기 위하여 용액과의 교환반응모델로서 Schuchowski의 관계식 혹은 Flory-Huggins형 부피 분율을 이용한 식을 사용할 것을 제안하였고 Rudzinski 등[8, 9]은 표면상의 활동도로서 부피 분율을 사용하였다. 흡착표면의 불균일성과 분자 크기의 영향을 제외하고 표면분자들 사이의 상호작용과 흡착층의 구조적 재배치는 액상과 달리 엔트로피, 자유에너지가 변화하며 표면에너지에 가세하여 열이 발생한다. Young 등[18]은 Graphon-butanol-water 계의 침잠열을 측정하였으며 Sircar와 Myers[6], Everett 등[2, 12, 19], Radke와 Prausnitz[14], 그리고 Parfitt와 Tideswell[15], 그밖에 여러 연구자들[18-23]에 의하여 표면상태 및 구조적 재배치, 분자간 인력 등에 관한 정보를 얻기 위하여 실험적으로 침잠열을 측정하였고 Everett 등[2-5, 12, 19]과 Myers 등[6, 7, 10, 11]은 열역학적인 관계식을 확립하였다.

본 연구에서는 열역학적인 관계식을 토대로 흡착상의 분자간의 인력과 흡착시의 분자 크기에 따른 영향을 고려하여 표면과잉 및 침잠열에 대한 관련식을 유도하고 비이상적인 용액의 표면흡착을 설명하기 위하여 표면과잉과 침잠열을 계산하고, 흡착시의 침잠열을 측정하여 계산치와 비교하였다. 표면의 불균일성(heterogeneity)를 제거하기 위하여 흡착제 중에서 가장 균일한 것으로 알려진 활성탄[4, 8]을 이용하고 용액으로 이상적인 모델로서 잘 설명되지 않는 흡착거동을 갖는 벤젠-에탄올을 사용하였다.

## 2. 등은 흡착 및 침잠열

### 2-1. 표면과잉

Gibbs의 계면모델을 이용하여 흡착상의 성질이 계면의 위치에 무관한 과잉성질(Excess properties)을 사용하면 편리하다[4, 6]. 흡착하기 전과 흡착평형 후의 액상의 열역학적 크기 성질의 변화로서 흡착제 단위무게당 흡착시의 표면과잉  $n_i^e$ , 과잉 엔탈피  $H^e$ , 과잉 자유에너지  $G^e$ 를 정의할 수 있고[6] 이들이 측정가능한 양이기 때문에 많이 이용되어 왔다. 이때 표면과잉은

$$n_i^e = n^o (X_i^o - X_i), \quad i=1, \dots, M \quad (1)$$

이며  $X_i^o$ 와  $X_i$ 는 각각 흡착하기 전과 흡착평형 후의 액상에서의 성분  $i$ 의 몰 분율이고  $n^o$ 는 총 몰수이다. 과잉 엔탈피( $H^e$ )는

$$H^e = n^o [h^m(X_i^o, T) - h^m(X_i, T)] + \sum n_i^e h_i^* - Q \quad (2)$$

이며  $h^m(X_i^o, T)$ 와  $h^m(X_i, T)$ 는 흡착 전후의 용액의 엔탈피이며  $h_i^*$ 는 성분  $i$ 의 몰당 엔탈피이고  $Q$ 는 침잠열이며  $\Delta H$ 의 음의 값과 같다. 그리고 과잉 자유에너지는

$$G^e = A\sigma + \sum n_i^e \mu_i \quad (3)$$

이며  $A$ 는 흡착제의 표면적,  $\sigma$ 는 용액 흡착계면에서의 장력, 그리고  $\mu_i$ 는 화학 포텐셜이다.

이때 계면의 자유에너지( $G^s$ )로서  $A\sigma + \sum n_i^s \mu_i^s$ 를 사용하였고 흡착평형에서 표면상과 용액상의 화학 포텐셜이 서로 같다는 조건을 사용하였다. 식(2)는 흡착 전후에 액상의 농도차가 적기 때문에  $h^m(X_i^o, T)$ 와  $h^m(X_i, T)$ 의 차이가 없고 따라서 식(3)과 비슷한 형태로 줄일 수 있음을 알 수 있다. 식(1), (2) 그리고 (3)은 실험적으로 측정하기 힘든 표면농도( $X_i^s$ )를 포함하고 있지 않아 많이 사용되고 있으나 표면과잉( $n_i^e$ )은

$$n_i^e = n^s (X_i^s - X_i), \quad i=1, \dots, M \quad (4)$$

와 같고[24] 열역학적 관계식을 표면농도( $X_i^s$ )로 이용할 수 있다.

식(3)에서  $G^e$ 를 표면 화학 포텐셜로 표시하고 몰

라 Gibbs 자유에너지를 활동도로 전환하여 흡착상과 액상에서의 활동도비로 표시하면

$$\frac{a_i^s}{a_i} = \exp \left[ \frac{(\sigma \bar{A}_i - \sigma_i^* \bar{A}_i^*)}{RT} \right] \quad (5)$$

로 되며  $\bar{A}_i$ 와  $\bar{A}_i^*$ 는 각각 성분  $i$ 의 부분 몰 면적 (partial molar area)과 몰 면적이다. 이때 흡착제 표면에서 과잉 면적 (excess area)이 없다고 가정하면  $\bar{A}_i$ 와  $\bar{A}_i^*$ 는 같은 값을 갖으며  $A/n_i^{s*}$ 로 되며  $n_i^{s*}$ 는 순수 성분  $i$ 가 흡착제에 흡착할 수 있는 몰수이다. 분자의 크기가 다른 경우  $n_i^{s*}$ 는 성분에 따라 다른 값을 갖게 되며 순수 성분 2와 1이 표면에 흡착하는 몰수의 비를  $r$ 이라고 정의하면

$$r = n_2^{s*}/n_1^{s*} \quad (6)$$

이며 식(5)를 2 성분계에 대하여 표시한 다음  $r$ 승을 하여 정리하여

$$\left( \frac{a_1^s}{a_1} \right) \left( \frac{a_2}{a_2^s} \right)^r = \exp \left[ \frac{(\sigma_2^* - \sigma_1^*) \cdot A}{n_1^{s*} RT} \right] \quad (7)$$

로 두면 식(7)의 오른쪽 항은 순수 성분 1, 2와 흡착제와의 표면 장력, 성분 1의 흡착 용량 및 표면적에 의하여 결정되는 상수이며  $K$ 라 두면 Everett의 모델 [3, 4]과 일치한다. 활동도를 활동도 계수로 표시하면

$$\left( \frac{X_1^s \gamma_1^s}{X_1 \gamma_1} \right) \left( \frac{X_2 \gamma_2}{X_2^s \gamma_2^s} \right)^r = K_{12} \quad (8)$$

로 된다. Everett [4], Rudzinski 등 [8, 9]는  $r$ 이 1이 아닌 경우에  $X_i, X_i^s$  대신에 부피 분율을,  $\gamma_i, \gamma_i^s$  대신에 부피 분율로 정의되는 활동도 계수를 사용하기도 하였으나 Everett [4]는 Schuchowski에 따라 몰 분율로 사용하였으며 [4, 5, 8-12] 본문에서도 몰 분율로 정의한다. 단 식(8)에 사용되는 활동도 계수는 계의 비이상성을 잘 반영할 수 있도록 분자의 크기, 분자간의 인력을 고려한 국부조성 모델 [25-28], 특히 UNIQUAC [27, 28]을 이용한다. 이때 흡착상에서의 선택도 (selectivity, SL)은

$$SL = \frac{X_1^s/X_2^s}{X_1/X_2} = K_{12} \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \left( \frac{\gamma_2^s}{\gamma_1^s} \right)^r \left( \frac{X_2^s}{X_1^s} \right)^{r-1} \quad (9)$$

이며  $r$ 이 1이고 이상용액의 경우 선택도는 농도에 상관없이 일정하며 ( $SL = K_{12}$ ) 계가 이상적이라도  $r \neq 1$ 이면  $\ln(SL)$ 은  $\ln(X_2^s/X_1^s)$ 에 대하여  $r-1$ 의 경사를 갖고 있다.

표면과잉 (surface excess)은 실험적으로 식(1)로

측정되며 표면농도로는 식(4)와 같으며 식(4)는 표면에서의 총 몰수  $n^s$ 를 표면농도에 따라서 결정된다고 가정하면

$$n_i^e = n_i^{s*} (X_1^s + r X_2^s) (X_1^s - X_1) \quad (10)$$

로 된다. 따라서  $n_i^{s*}$ 와  $K_{12}$ 의 값이 결정되면 식(8)과 식(10)에 의하여  $n_i^e$ 가 계산되며 식(9)로부터 흡착 선택도가 계산된다.

## 2-2. 침잠열

평형에서 고-액계면에서의 표면 장력과 액상에 대한 Gibbs의 흡착식으로 부터 [6]

$$-Ad\sigma = S^e dT + \sum n_i^e d\mu_i \quad (11)$$

이며 표면 장력에 대하여 변수 변환을 시키고 온도와 농도의 변화에 대하여 표시하면 [6]

$$-A \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{x_j} = S^e + \sum n_i^e (R \ln a_i + \frac{d\mu_i^*}{dT}) + RT \sum n_i^e \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{x_j} \quad (12)$$

와

$$-A \left( \frac{\partial \sigma}{\partial X_j} \right)_T = RT \sum n_i^e \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial X_j} \right)_T \quad (13)$$

로 표시할 수 있고 식(12)의 과잉 엔트로피를 식(2)와 (3)을 이용하여 소거하면 식(12)는

$$-\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\sigma A}{RT} \right)_{x_j} = \frac{\Delta H}{RT^2} + \sum n_i^e \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{x_j} \quad (14)$$

가 되고  $-\Delta H$ 는 용액으로부터의 등은 침잠열이며 마지막 항은 대부분의 흡착실험에서 고려되지 않는 용액으로부터의 흡착물질의 이동에 의한 열량이다 [6]. Sircar와 Myers [6]는 식(13)과  $K_{12}$ 의 정의로부터  $K_{12}$ 의 온도 의존성을 유도하고 이상용액에 대하여 적용하였다.

식(5)의 양변을 대수로 취하고 온도에 대하여 미분한 다음, 식(7)의 오른쪽 항을  $K_{12}$ 로 두고 양변을 미분하여 흡착상과 액상에 대하여 Gibbs-Duhem 관계식으로  $d \ln \left( \frac{a_i^s}{a_i} \right)$ 에 대하여 정리하고 식(14)에 대입하여 정리하면

$$Q = \frac{X_1^s Q_2 + r X_1^s Q_1}{X_2^s + r X_1^s} + \frac{n_1^{s*} RT^2}{X_2} \left( \frac{r(X_1 - X_1^s)}{X_2^s + r X_1^s} + \frac{n_1^e}{n_1^{s*}} \right) \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{x_1} \quad (15)$$

가 된다 [29]. 여기서  $Q_1$ 과  $Q_2$ 는 순수 성분 1, 2에

의 침잠열이다. 식(15)의 오른쪽 둘째항은 용액의 활동도의 온도 의존성에 따른 변화이며 이는 흡착제에 흡착하는 표면적이 일정할 경우는 없어지는 것임을 쉽게 알 수 있다. 첫째항은 표면에서의 흡착현상과 관계되는 항이며  $r$ 이 1 이고 이상적인 계에 대하여는

$$Q = \frac{X_2 Q_2 + X_1 K Q_1}{X_2 + K X_1} \quad (16)$$

로 되어 Sircar와 Myers [6]의 결과와 일치함을 알 수 있다.

### 3. 실험

일정한 온도 ( $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ )에서 2 성분 혼합물 (벤젠-에탄올)에 활성탄을 침잠시킬 때 발생하는 열을 액상의 농도에 따라 측정하였다.

#### 3-1. 실험에 사용한 물질

실험에 사용된 활성탄은 Merck사의 제품 (GR-grade, 균일한 powder형)으로 그 표면적이 BET법 [30]으로 측정한 결과  $960\text{m}^2/\text{g}$ 이었다 [29]. 활성탄에 흡착된 수분 등은 다른 성분의 흡착에 심하게 영향을 끼치므로  $300^\circ\text{C}$ ,  $2\text{mmHg}$ 에서 15시간 이상 활성화시킨 다음 질소를 선 흡착시켜 사용하였고 벤젠은 J. J. Baker Chem. Co.의 AR grade 제품을, 에탄올은 Merck사의 GR-grade 제품을 사용하였는

데 잔여 수분을 제거하기 위하여 소량의 Na를 가하여 증류 회수하여 사용하였다.

#### 3-2. 실험 장치

실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 A는 가로 43cm, 세로 43cm, 높이 57cm로 된 아크릴 상자로 단열재로 외부와 차단하고 냉각관, 팬을 설치하고 냉각관은 B, C, E 등 냉각수 순환 및 온도 조절 장치로 내부의 온도를 제어하였으며 D에 의하여  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 항온을 유지하였다. F는  $0.001^\circ\text{C}$ 의 온도 변화를 측정할 수 있는 용액 열량계, parr 1451이고 G는 8 bit 개인용 전산기 (APPLE II), H는 신호의 증폭장치이다. I는 시료를 저어 주는 magnetic stirrer, J는 내경 4.9cm, 길이 10.4cm의 진공병이며, K는 흡착제를 담는 테프론 접시이며, L은 유리로 된 시료 받침이고, M은 테프론 막대 그리고 N은 흡착제를 빼드리기 위한 유리막대와 테프론으로 된 손잡이이다.

#### 3-3. 실험 방법

열량계를 보정하기 위하여 TRIS [tris(hydroxymethyl) aminomethane]를 사용하였는데  $0.1\text{N HCl}$  용액에 녹을 때 발생하는 열량으로 보정하여 [29, 31] 반복실험하여 열량을 측정하였다.  $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절되는 항온조 내에서 농도를 알고 있는 액체 시료, 열량계, 그밖의 실험기구를 2~3시간 보관하여 사용기구의 온도를 일정하게 한 다음 활성탄 ( $0.1 \sim 0.3\text{g}$ )을 테프론 접시에 담고 마그네틱 바로 진공병 속의 액체시료를 저어 준다. 이때 시료의 온도를 디지털 신호로 바꾸어 일정한 간격 ( $6.9/1000\text{sec}$ )으로 읽어 전산기에 저장한다. 이때 마그네틱 바로 일을 해 주기 때문에 시료의 온도가 천천히 증가하게 되며 이 온도의 증가가 정상상태에 도달하면 유리 막대의 손잡이를 돌려 접시를 빼드리고 그후 온도 변화가 다시 정상상태가 되면 수집된 자료를 디스크에 옮긴다.

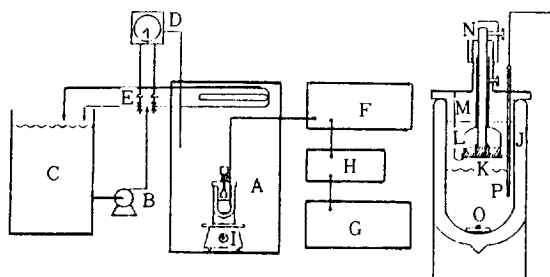


Fig. 1. Equipments for heat of immersion.

- |  |  |
|--|--|
| A: Air-conditioned constant temperature vessel | C: Heat sink tank                          |
| B: Circulating pump                            | E: Control valve                           |
| D: Controller                                  | F: Solution calorimeter signal conditioner |
| G: Personal computer                           | H: Amplifier                               |
| I: Magnetic stirrer driver                     | J: Vacuum-insulated jar                    |
| K: Teflon dish                                 | M: Teflon cap                              |
| L: Sample holder                               | N: Glass rod and teflon handler            |
| O: Magnetic bar                                | P: Thermistor                              |

### 4. 결과 및 검토

2 성분계의 표면과잉과 침잠열은 각각 식 (10) 과 식 (15)로 계산하며 표면농도를 알기 위하여 식 (8)을 사용한다. 식 (8)을 풀기 위하여 액상의 활동도 계

수는 UNQUAC 모델[27]을 사용하였으며 각 파라메타의 값들은 Prausnitz 등[28]의 자료에서 취하였다. 흡착상에서의 2차원 상호작용을 계산하기 위하여 UNQUAC 모델의 접촉 면적 파라메터를 접촉 페리미터로 전환하였는데 UNQUAC의  $q$ 는  $q^{1/2}$ 로 사용하였다[29]. 순수 성분 2와 1의 표면에 흡착할 수 있는 물 수의 비는[10]

$$r = \frac{n_2^{s*}}{n_1^{s*}} = \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{2/3}$$

로 두어 계산하면 벤젠, 에탄올의 경우 1.32이다.

표면상태에 대하여 활동도 계수의 계산시 흡착점에서 분자의 작용력을 고려하여 2차원 배위수( $l$ )은 격자 모델로부터[4, 5, 8, 9, 12] 얻어진다. 이때

$$l + 2k = 1 \quad (17)$$

$k$ 는 흡착상의 분자와 액상간의 배위수에 해당하며 UNQUAC의 경우 배위수가 10으로 하므로 2차원 배위수는 격자모델에 따라 이 값의 2/3로 하였다. 이 배위수에 따른 표면분자의 예상되는 상호작용을 Fig. 2에 나타내었다. a형은 흡착된 분자의 주위와의 상호작용이 극히 제한되어 국부적 위치에 고정되는 Langmuir형 단분자층에 적합하며 이상적인 경우[3~7], b형은 표면상의 상호작용이 액상과의 상호작용보다 커 액상과의 작용을 무

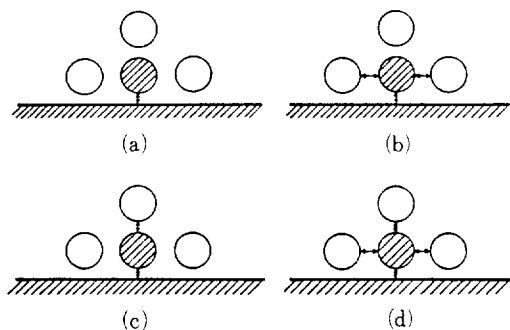


Fig. 2. Molecular interaction modes of an adsorbed molecule on the surface.

- (a) strongly adsorbed on the surface and interactions with neighboring molecules negligible.
- (b) strongly adsorbed and strong interactions with surface molecules.
- (c) strongly adsorbed and localized, but no significant interactions and exchanges with neighboring molecules expected.
- (d) loosely adsorbed and same interaction modes in bulk phase.

시하거나 표면상 사이의 작용으로 인한 구조적 재배열이 일어나는 경우[4, 15, 16], c형은 표면상의 분자와 주위 분자와의 상호작용이 제한적으로 국부화되어 있으나 액상과의 작용은 액상 분자들끼리의 작용처럼 작용하는 물리 흡착의 경우, 그리고 d형은 표면상의 분자들이 액상의 경우와 같이 정상적으로 상호작용하는 다분자층 흡착의 경우로 나누어 생각할 수 있고 표면상의 활동도 계수는 a, b, c 그리고 d의 경우에 대하여 각각 계산하였다.

#### 4-1. 표면과잉과 선택도

표면상의 분자간 상호작용 모델 a, b, c 그리고 d에 대하여 Schay[19]의 벤젠(1)-에탄올(2) 용액으로 부터 Graphon에 흡착할 때의 표면과잉 자료를 Marquardt의 방법[32]으로 최적화하여  $n_1^{s*}$ 와  $K$ 를 구하여 본 결과 c의 경우 이외에는 실험자료를 재현하지 못하였다. c의 경우 최적값으로  $n_1^{s*}$ 는 3.340 m·mole/g 활성탄,  $K$ 는 4.260이었다. a, b, c

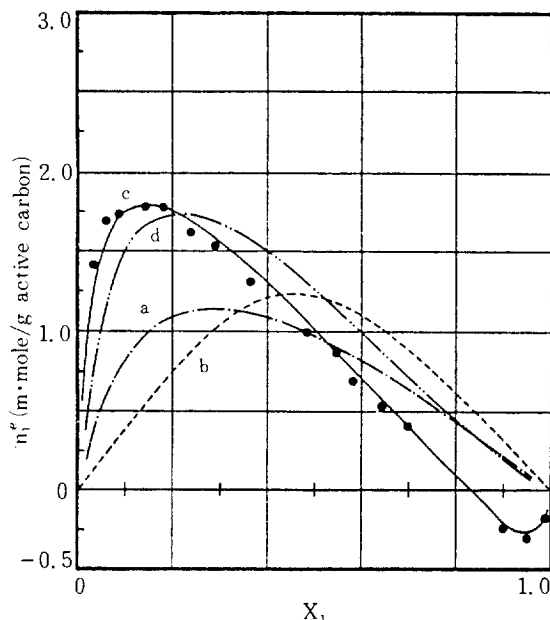


Fig. 3. Surface excess of ethanol(1)-benzene(2) systems on the activated carbon.

a, b, c, and d shown in Fig. 2. The dots represent the experimental results by Schay[19]. The UNQUAC parameters for benzene and ethanol taken from ref. 28 and the optimum values of  $n_1^{s*}$  and  $K$  are 3.340 m·mole/g active carbon and 4.260.

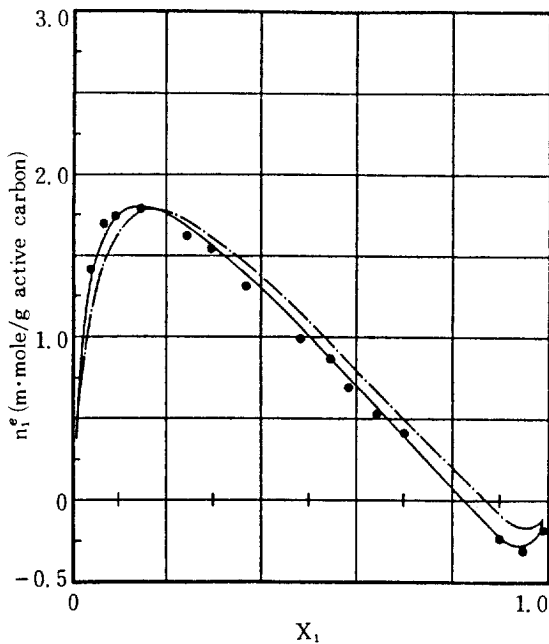


Fig. 4. Effect of adsorption capacity ratio,  $r = n_i^*/n_1^*$ .

The solid line for  $r=1.32$  and the broken line for  $r=1.0$ .

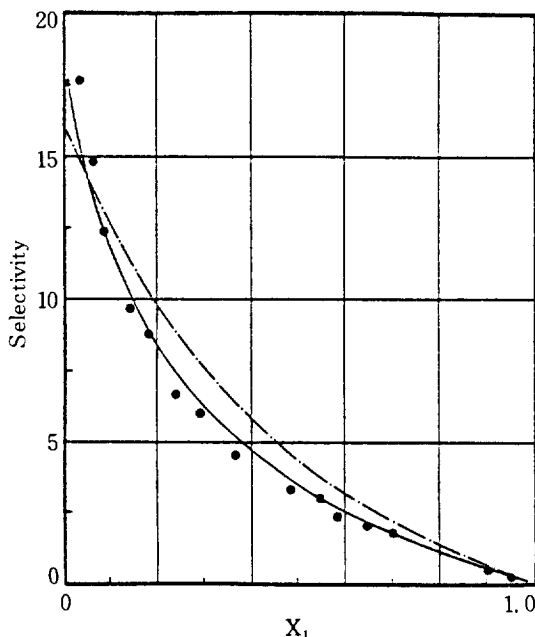


Fig. 5. Selectivities of benzene over ethanol on the activated carbon.

The solid line for  $r=1.32$  and the broken line for  $r=1.0$ .

와 d의 경우에 대하여  $n_i^{**}$ 와  $K$ 값으로 표면과잉을 구해보면 Fig. 3에 제시된 바와 같다. 이 계산 결과는 활성탄에 흡착하는 벤젠-에탄올계는 주변 분자와의 상호 작용보다는 흡착점에 국부화하여 용액과의 평형관계에 있음을 제시하고 있다. 그리고 이러한 흡착거동[24]은 표면상은 이상성에 가까우며 실제거동은 용액의 비이상성에 기인하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4와 5는 흡착과잉과 선택도에 대하여  $r$ 이 1인 경우(일점 쇄선)와  $r$ 이 1.32인 경우(실선)에 대하여 계산치와 실험치를 비교하였다.  $r$ 이 1인 경우는 UNIQUAC식이 분자의 크기에 대한 영향을 고려한 모델임에도 불구하고 잘 맞지 않으나  $r$ 이 1.32인 경우 전구간에 걸쳐 정확한 계산이 가능하였다.

#### 4-2. 침잠열

벤젠-에탄올 혼합액에 활성탄이 침잠할 때 발생하는 열량을 측정하였으며 실험 결과가 Fig. 6에

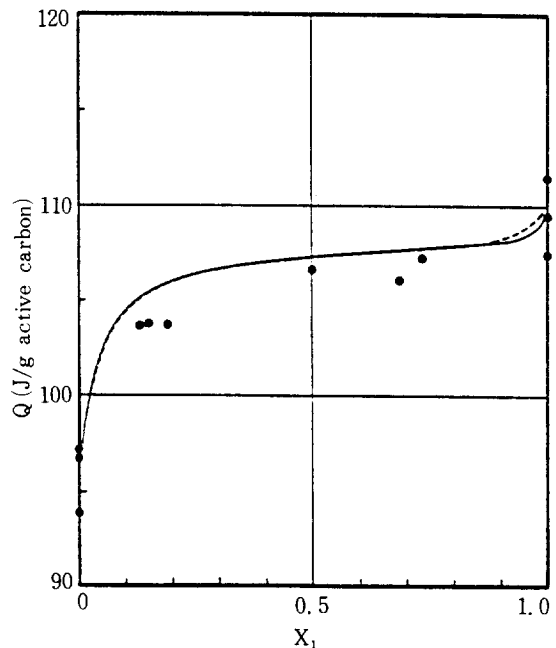


Fig. 6. Heats of immersion of activated carbon in the benzene-ethanol solution at 24°C.

The solid line calculated using the equation (15) and the parameters in Fig. 3 but the dotted line for the simplified equation neglecting the temperature dependence of bulk activity in the equation (15).

점으로 표시되어 있다. 용액의 무게 분율로 비열을 결정하고[33] 활성탄의 양은 용액의 양에 비하여 대단히 적기 때문에 무시하였다. 순수한 벤젠에 활성탄이 침잠할 때 발생하는 열은  $110 \text{ J/g}$  활성탄이며  $115 \text{ mJ/m}^2$ 에 해당하며 이는 Everett의 실험치  $120 \text{ mJ/m}^2$ 와 잘 일치한다[12]. 그리고 에탄올의 경우  $95 \text{ J/g}$  활성탄이었다.

이 경우 식 (15)에 따른 침잠열을 앞절에서 검토된 값으로 계산하여 Fig. 6에 같이 나타내었다. 계산 시  $n_1^{**}$ 를  $6.680 \text{ m} \cdot \text{mole/g}$  활성탄으로 사용하였는데 이는 본 실험에 사용된 활성탄이 Schay[19]의 시료보다 표면적이 크기 때문에 이를 보정한 것이며  $K$ 는 온도만의 함수이므로  $4.290$ 을 그대로 사용하였다. 식(15)에는 활동도 계수의 온도 미분항이 필요하며 UNIQUAC식의 온도 미분항을 계산하여 사용하였으며 이 경우 Fig. 6의 실선과 같고 흡착표면적이 성분에 따라 일정하다면 오른쪽 두번째항은 사라지게 되는데 이 경우는 점선과 같다. 이 결과를 UNIQUAC형 온도 의존성을 갖는 액체의 경우 침잠열에 반영되는 영향을 거의 무시할 수 있음을 알 수 있다. 특히 식(15)의 오른쪽 첫째항만의 경우도 식이 간단하고 전체 모양을 잘 나타내고 있음을 알 수 있다. Sircar와 Myers[6]는 식(16)을 이용하여 이상적인 계의 침잠열[17]을 설명할 수 있음을 제시하였으나 이와는 달리 Parfitt와 Tideswell[15]의 침잠열 자료는 *n*-heptane-*n*-hexadecane 계에 대하여 각 온도에 따라 S자 모양을 보여주고 있으며 온도가 낮을수록 그 형상이 뚜렷해지며 온도가 높을수록 이상적인 계의 모양을 나타내고 있다. 식(15)는 Fig. 6에서와 같이 S자형을 나타내고 있으며 흡착상의 상호 작용 모델 c에 해당한다.

## 5. 결 론

균일한 표면을 갖는 활성탄에 벤젠-에탄올계가 흡착할 때의 표면과잉, 선택도 그리고 침잠열을 나타내는 열역학적 관계식을 흡착되는 분자의 크기를 고려하여 유도하고 국부조성 모델을 이용하는 계산법을 확립하였다.

표면과잉과 선택도는 흡착상의 분자가 표면에 강하게 흡착되어 주위 분자와의 상호 작용이 제한된 경우가 실험치와 일치하는 거동을 나타내었고 분자

의 크기에 대한 영향을 고려해 준 경우가 극히 우수하였다.

벤젠-에탄올계의 흡착시의 침잠열을 추정하여 식(15)로 계산치와 비교하여 본 결과 용액의 기여도를 무시한 경우에도 표면농도로 표시된 식(15)는 침잠열의 비이상성을 잘 설명해 주었다. 특히 S형의 침잠열의 농도 의존성을 뚜렷히 나타내어 Sir-car와 Myers[6]의 이상성을 보정할 수 있는 방법으로 제시되었다.

표면상의 제반성질, 표면과잉, 선택도 그리고 침잠열은 열역학적으로 상호 관련된 성질로서 서로 비교 검토하여 흡착층의 분자 배열, 분자간 인력에 대한 정보를 얻을 수 있음을 예시하였다.

## NOMENCLATURE

- A : Surface area per unit amount of adsorbent,  $\text{m}^2/\text{g adsorbent}$
- G : Gibbs free energy,  $\text{J/g adsorbent}$
- H : Enthalpy,  $\text{J/g adsorbent}$
- $K_{12}$  : Adsorption parameter defined by equation (8)
- Q : Heat of immersion,  $\text{J/g adsorbent}$
- R : Gas constant,  $\text{J/g mole K}$
- S : Entropy,  $\text{J/K}$
- T : Temperature,  $\text{K}$
- a : Activity
- h : Molar enthalpy,  $\text{J/g mole g adsorbent}$
- k : Fractional coordination number of adsorbed molecule interacting with bulk molecules
- l : Fractional coordination number of adsorbed molecule interacting with neighboring surface molecules
- n : Moles,  $\text{g mole}$
- r : Mole ratio of pure components 1 and 2 adsorbed on the same surface area
- s : Molar entropy,  $\text{J/g mole K}$
- x : Mole fraction
- $\gamma$  : Activity coefficient
- $\rho$  : Molar density,  $\text{g mole/cm}^3$
- $\sigma$  : Surface tension,  $\text{J/m}^2$

## Superscripts

- e : Excess property

- m : Mixed  
 s : Adsorbed phase  
 \* : Pure component  
 o : Initial liquid phase before adsorption

## REFERENCES

- Kipling, J.J.: "Adsorption from Solutions of Nonelectrolytes", Academic Press., N.Y., (1965).
- Everett, D.H.: *Pure & Appl. Chem.*, **53**, 2181 (1981).
- Everett, D.H.: *Trans. Farad. Soc.*, **60**, 1083 (1964).
- Everett, D.H.: *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 2478 (1965).
- Ash, S.G., Brown, R. and Everett, D.H.: *J. Chem. Soc. Farad. I*, **71**, 123 (1975).
- Sircar, S., Novosad, J. and Myers, A.L.: *I&EC Fund.*, **11**, 249 (1972).
- Sircar, S. and Myers, A.L.: *AIChE J.*, **17**, 186 (1971).
- Rudzinski, W. and Partyka, S.: *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **77**, 2577 (1981).
- Rudzinski, W., Lajtar, L. and Zajac, J.: *J. Coll. & Interf. Sci.*, **96**, 339 (1983).
- Larionov, O.G. and Myers, A.L.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1025 (1971).
- Minka, C. and Myers, A.L.: *AIChE J.*, **19**, 453 (1973).
- Everett, D.H. and Podoll, R.T.: *J. Coll. & Interf. Sci.*, **82**, 14 (1981).
- Sircar, S. and Myers, A.L.: *J. Phys. Chem.*, **74**, 2828 (1970).
- Radke, C.J. and Prausnitz, J.M.: *AIChE J.*, **18**, 761 (1972).
- Parfitt, G.D. and Tideswell, M.W.: *J. Coll. & Interf. Sci.*, **79**, 518 (1981).
- Brown, C.E., Everett, D.H., Powell, A.V. and Thorne, P.E.: *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **59**, 97 (1975).
- Young, G.J., Chessick, J.J. and Healey, F.H.: *J. Phys. Chem.*, **60**, 394 (1956).
- Atkinson, D. and Curthoys, G.: *J. Chem. Soc. Farad. Soc. I*, **77**, 897 (1981).
- Schay, G.: "Adsorption of solutions of non-electrolytes", *Surface and Colloid Science*, vol. 2, ed. Matijevic, Wiley-Interscience, N. Y., (1969).
- Schay, G.: *Pure & Appl. Chem.*, **48**, 393 (1976).
- Karolczak, M.: *J. Coll. & Interf. Sci.*, **97**, 284 (1984).
- Herden, H., Einicke, W-D., Jusek, M., Messow, U. and Schollner, R.: *J. Coll. & Interf. Sci.*, **97**, 559 (1984).
- Herden, H., Einicke, W-D., Messow, U., Quitzsch, K. and Scholler, R.: *J. Coll. & Interf. Sci.*, **97**, 565 (1984).
- Adamson, A.W.: "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, N. Y., (1982).
- Wilson, G.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964).
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and de Azevedo, E.G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., (1986).
- Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M.: *AIChE J.*, **21**, 16 (1975).
- Prausnitz, J., Anderson, T., Grens, E., Eckert, C., Hsieh, R. and O'Connell, J.P.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, London, (1980).
- Park, J.K.: Master thesis, KAIST, (1986).
- Instruction Manual Accusorb 2100E Physical Adsorption Analyzer Including Chemisorption Option, Micromeritics Inst. Co., (1979).
- Instructions for the 1451 Solution Calorimeter, Parr Inst. Co., (1985).
- Kuester, J.L. and Mize, J.H.: "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, N.Y., (1973).
- Burlew, J.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 696 (1940).