

## 國產天然 Zeolite의 陽이온交換特性

河 紀 成

釜山開放大學 化學工學科

(1987년 3월 16일 접수, 1987년 5월 29일 채택)

## Cation Exchange Characteristics of Korean Natural Zeolite

Ki-Sung Ha

Department of Chemical Engineering, Pusan National Open University, Pusan 608, Korea

(Received 16 March 1987; accepted 29 May 1987)

### 要 約

慶北迎日地域에서 產出되는 天然 zeolite를 水處理 혹은 他分野에 이용하기 위해 X선회절실험, 양이온 교환용량 측정, 이온교환평형관계 측정 그리고 이온교환반응열 등, 이온교환특성에 대한 연구를 행하였다. 아울러 國產天然 zeolite와의 비교검토를 위해, 日本秋田產, 미국 California產에 대한 실험도 함께 행하였다.

질량작용의 법칙으로 부터 유도되어 천연 zeolite에 적용된 양이온의 선택계수는 유기이온 교환 수지와 같이 일정하지 않고 입자내의 농도의 함수로 주어졌다.

**Abstract**— The characteristics of natural zeolite originated from Kyungbuk, Korea such as X-ray diffraction, cation exchange capacity, ion exchange equilibrium and ion exchange reaction heats were investigated for application to wastewater treatment and other use. Japanese and American natural zeolite samples were also tested to compare with Korean sample. The selectivity coefficient of cation in these materials defined from mass action law does not a constant value as in the case of organic exchange resin.

### 1. 序 言

合成 zeolite 출현이후, 그 利用價値가 재인식된 天然 zeolite는 現存 世界 40餘國의 2000여 곳에서 產出되고 있고, 지금까지 보고된 바에 의하면 15種類의 結晶型이 판명되었으며, 이들 중에서 產出量과 利用價値의 측면에서 볼 때 clinoptilolite, mordenite 등 7種이 주목을 받고있다 하겠다[1].

이중에서 天然 clinoptilolite는 國內外的으로 매장량에 있어서 다른 天然 zeolite보다 가장 많은 것으로 추정되고 있다[1]. 天然 clinoptilolite의 주요 產出國으

로서는 최초로 발견된 美國을 비롯하여 日本, Italy, Mexico, France, Bulgaria, Hungary, 西獨, 蘇聯 등이 있다.

한편 급격한 産業化와 都市化에 따라 閉鎖性 水域에 있어서 富營養化現象이 발생하여 이로 인한 生活環境은 크게 위협받고 있다. 이들 현상은 주로 磷, 窒素 등의 營養鹽類의 過多로 인한 것으로 보고되고 있다[2]. 이러한 현상의 방지와 産業廢水의 再利用을 목적으로 하는 기술의 하나로서 폐수중의 窒素化合物의 除去에 관한 関心이 高潮되고 있다. 이러한 가운데, 미국에 있어서는 천연 clinoptilolite가 하수처리에 있어서  $\text{NH}_4^+$

-N의 除去劑로서 크게 이용되고 있으며, 이와 관련된 연구보고와 실제처리장이 건설 및 가동되고 있다[3]. 1971년 EPA가 Battelle-Northwest의 협력으로 California州 Tahoe에 있는 하수처리장에서  $\text{NH}_4^+$ -N의 제거실험을 행하여 좋은 성과를 올렸다고 보고하고 있으며, Minesota州 Rosemount에 있는 2,300 ton/day 하수처리장에서는 암모니아질소의 제거목적으로 40,000 kg의 천연 clinoptilolite가 사용되고 있다[4]. 그의 천연 zeolite는 세계각지에서 연간 약 30만 톤 정도 산출되어 製紙工業, cement工業, 土地改良劑, 폐수의 3次 처리제(주로 암모니아질소제거)로서 이용되고 있다.

이와같은 세계적인 천연 zeolite의 이용추세에 비추어 국내에 매장된 천연 zeolite의 이용에 관한 조사는 金 등[5]에 의한 보고가 있으나, 아직 연구가 충분히 이루어 졌다고 말하기 어려운 실정에 있다 하겠다. 本研究에서는 慶北迎日地域에서 산출되는 천연 zeolite에 대한 기초물성조사를 행함과 아울러 이를 수처리 혹은 그의 분야에 이용하기 위해 이온교환특성에 대한 연구를 행하였다. 아울러 국산 천연 zeolite와의 비교검토를 위해, 日本秋田產, 미국 California產에 대한 기초물성실험도 함께 행하였다. 基礎物性實驗으로서 X線 回折法에 의한 結晶型의 조사, 回分 및 column法에 의한 陽이온交換容量 조사를 행하고, 이온교환특성을 조사하기 위하여  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ 을 대상으로하여 各 陽이온의 交換平衡을 측정하여 이온교환평형관계를 定式化하였으며, 또 熱量計에 의한 이온交換反應熱의 측정을 행하여 적분교환열 및 미분교환열을 산출하였다.

## 2. 實 驗

### 2-1. 基礎物性實驗

#### 2-1-1. X-ray 回折實驗

本 研究에 사용한 慶北迎日產, 미국 California產, 日本秋田產 세試料에 대하여 粉沫法에 의한 X-선회절 측정을 행하여 그 측정 조건 및 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

#### 2-1-2. 이온交換特性

天然 clinoptilolite의 이온交換特性을 조사하기 위하여 國產試料  $2.0 \times 10^{-3}$  kg을 column에 充填하여  $1.87 \text{ eq/m}^3$  염화암모늄 수용액을 流入시키고  $\text{NH}_4^+$ 와 交換反應에 의하여 流出된 粒子內의 各 陽이온(K, Na, Ca, Mg)과  $\text{NH}_4^+$ 의 농도를 분석하였다. 이 분석 결과에서 各 陽이온의 流出농도변화를 入口와 出口와의 物質收支로 부터 구하여 Fig. 2에 나타내었다.

#### 2-1-3. 陽이온交換容量

天然 zeolite의 陽이온交換容量測定에는 column法이 많이 이용되어 왔으나, 이 방법은 zeolite 입자내의 陽이온의 種類와 量에 따라서 측정시간이 대단히 길어지는 문제점이 있다. 본 실험에서는 天然 zeolite의 이온교환용량을 回分法에 의하여 측정하고 종래의 column법과 비교 검토하였다.

各 產地에서 入手한 上記의 천연 clinoptilolite 시료를 분쇄하여 粒徑이 24/32 mesh의 것을 取하여 표면의 분말을 증류수에 의하여 씻어내고  $105^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조시킨 후 deccicator속에 보관시켰다.

回分法에 의한 천연 zeolite의 陽이온교환용량의 측정은 Fig. 3에 나타낸 장치를 이용하여 행하였다. 上記의 各 試料  $7.0 \times 10^{-3}$  kg를 取하여, 장치의 金網속에 裝入하였다. 한편 측정용기에는  $2.0 \times 10^3 \text{ eq/m}^3$ 의 염화

Table 1. Analysis results of cation and ammonium ion exchange capacity of natural clinoptilolite.

Units: eq/kg-dry

Method Cation Sample	Batch Method					Column Method	Reference
	Na	K	Ca	Mg	Total		
Kyungbuk, Korea A	0.413	0.342	0.959	0.220	1.93	1.90	This work
Akita, Japan B	0.655	0.805	0.334	0.098	1.88	1.83	"
Calif. U.S.A. C	0.964	0.262	0.606	0.118	1.95	1.93	"
Tokaj, Hungary						0.76	[6]
Hector, U.S.A.						1.83	[9]

암모니움 수용액을  $2 \times 10^{-3} \text{m}^3$  넣고, 시료가 들어있는 교반날개를 400 rpm의 속도로 회전시켰다. 液中の  $\text{NH}_4^+$ 와 교환반응에 의해 zeolite의 입자내에서 擴散되어 나온 各 陽이온(K, Na, Ca, Mg)量의 經時變化를 측정하였다. 이와같이하여 얻어진 결과를 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다. 各 陽이온의 분석은 원자흡광 광도법에 의하여 행하였다.

## 2-2. 交換反應測定

### 2-2-1. 試料

交換平衡測定에는, 慶北迎日郡產(Sample A), 日本秋田產(Sample B)의 天然 clinoptilolite를 사용하였다. 產地에서 入手한 試料는 분쇄한 후 sieving하여 粒徑이 46/60, 180/200 mesh의 것을 取하여 이온交換平衡關係測定 및 이온교환반응열 측정에 이용하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 產出時에는 이들 시료는 이온교환 가능한 陽이온으로서 K, Na, Ca, Mg 등을 含有하고 있다. 그러나 이 實驗에서는 조작을 간단히 하기 위하여, 이들 陽이온은 전부 Na 혹은  $\text{NH}_4$ 로 置換하였다.

$\text{NH}_4$ -Na, K-Na 이온間의 交換平衡測定에 사용한 Na型 clinoptilolite는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. Sieving한 시료를 column에 充填하여  $2 \times 10^3 \text{eq/m}^3$  NaCl수용액을, 出口에서 Na이온 이외 다른 陽이온이 검출되지 않을 때까지 流入시켰다. 그후 증류수를 염소이온 이외의 이온이 검출되지 않을 때까지 흘려보내 層內를 洗淨하고 試料를  $105^\circ\text{C}$ 의 乾燥器에서 24 hr 간 乾燥시킨 후 deccicator중에 보관하였다.

K- $\text{NH}_4$ 이온의 交換平衡測定에 사용한  $\text{NH}_4$ 型 clinoptilolite는 Na型 clinoptilolite 시료를 column에 충전하여,  $1 \times 10^3 \text{eq/m}^3$ 의 염화암모늄 수용액을 Na 이온이 검출되지 아니할 때까지 流入시켰다. 이와 Na型和 같은 방법으로 제조하였다.

### 2-2-2. 平衡關係

天然 clinoptilolite에 있어서 이온交換反應의 平衡關係는 回分實驗에 의하여 구하였다. 먼저  $\text{NH}_4$ -Na의 교환평형관계의測定은 다음과 같이 행하였다. 上記와 같이 제조한 시료 A 및 B의 Na型 clinoptilolite의 所定量을 flask에 取하여, 所定농도의 염화암모늄 수용액의 일정량을 flask에 넣고,  $29^\circ\text{C}$ 의 항온조중에서 2 週間 진탕시켜 반응을 완료시켰다. 평형에 도달한 후 液相에서의 농도변화로 부터 다음식에 의해 입자내의 농도를 계산하였다.

$$q_{\text{NH}_4} = V_L (C_{\text{NH}_4, 0} - C_{\text{NH}_4}) / W_s \quad (1)$$

$\text{NH}_4^+$ 의 初期濃도는  $0.374 \sim 19.0 \text{eq/m}^3$ 의 範圍에서

行하였다.

K- $\text{NH}_4$ 間의 교환평형관계는 한국산  $\text{NH}_4$ 형의 clinoptilolite에 의해  $10.0 \text{eq/m}^3$ 의 KCl 수용액을 사용하여 上述한 회분실험에 의하여 측정하였으며, K-Na간의 교환평형관계는  $\text{NH}_4$ -Na의 경우와 같이 Na 시료를 이용하여,  $10.0 \text{eq/m}^3$ 의 KCl 수용액을 사용하여 上述한 回分實驗에 의하여 측정하였다.

各이온의 定量법으로서는 암모니움이온의 nessler법(AWWA Standard method No. 418)에 의해  $\text{K}^+$  및  $\text{Na}^+$ 은 원자흡광광도 및 원자염광법에 의해 행하였다.

### 2-2-3. 交換反應熱의測定

이온교환반응열량 측정은 Fig. 5에 나타난 傳度熱量計를 사용하였다. 일정량의 Na型 clinoptilolite (sample B)를 ample에 취하여  $2 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 의 증류수로 적신 후 입구를 봉입하여 시료측에 넣고, 또  $2 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 의 증류수만 들어있는 ample를 비교측에 set하였다. Ample beaker에는 소정농도의  $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액을  $2.5 \times 10^{-6} \text{m}^3$  넣은 후 장치에 set하였다. 一夜 장치를 안정시켜 系가  $20^\circ\text{C}$ 에서 열적평형에 달한 후 개뜨림 봉으로 시료 및 비교 ample를 동시에 개뜨리고 교환반응을 개시하여, 반응열을 측정하였다. 평형에 달한 후 基準熱과의 비교에서 이온교환반응열량을 산출하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3-1. 基礎物性

#### 3-1-1. X-ray 回折

Fig. 1에 나타난 바와 같이, 產地에 따라 peak의 높이에는 약간의 差가 있으나, clinoptilolite의 結晶構造에 관한 Data[6]와의 비교에서 주로 clinoptilolite의 結晶構造를 含有하고 있는 것이 밝혀졌다. 또 Mumpton[7]이 보고한 천연 clinoptilolite의 X-ray 회절실험 결과와도 잘 일치하였다.

#### 3-1-2. 이온交換特性

Fig. 2에 나타난 바와 같이, 出口에서의 陽이온의 量은 入口의 陽이온의 量과 量論적으로 잘 일치하고 있으므로 clinoptilolite에 의한  $\text{NH}_4^+$ 의 제거는 物理的의 吸着說[8]도 있으나, 量論的인 이온교환반응에 의한 것이 이 실험에 의하여 밝혀졌다. Fig. 2에 있어서 各 陽이온의 유출이 停止하는 순서는  $\text{NH}_4^+$ 과의 반응속도차에 對應하는 關係를 가지고 있는 것으로 해석된다. 지금까지 보고된 바에 의하면, clinoptilolite에 의한 陽이온

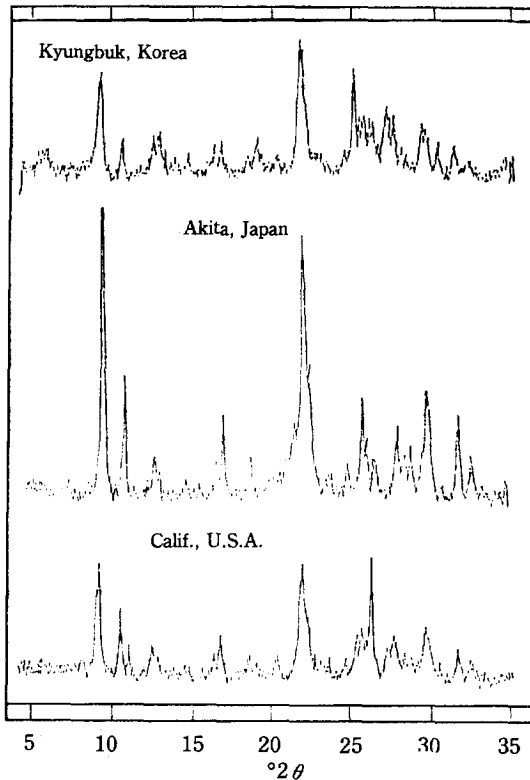


Fig. 1. X-ray diffraction diagrams of natural zeolites for different origin (Rigaku, Cu K $\alpha$  30kv-10mA).

의 선택성順序는  $K > NH_4^+ \gg Na > Ca > Mg$ 이다[10]. 이 순서로 唯推하여 보면, 가장 流出이 빨리 끝나는 이온은 Mg으로 예상되지만, 실제에는 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 Na였다. 이 결과에서 천연 clinoptilolite를 廢水中의  $NH_4^+-N$ 의 除去劑로서 有效하게 이용

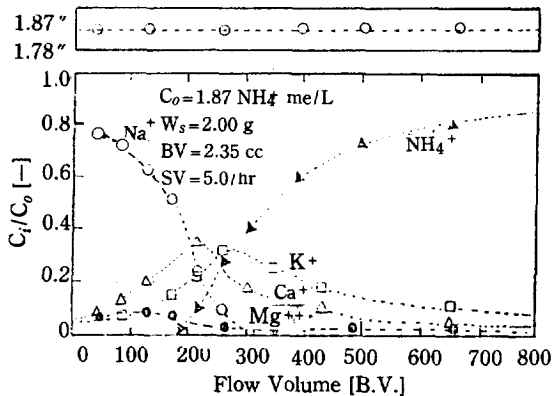


Fig. 2. Ion exchange characteristics of natural clinoptilolite with ammonium ion.

하기 위하여 먼저 Na型으로 하여 두는 것이 바람직함을 알 수 있다.

### 3-1-3. 陽이온交換容量

회분법에 의한 zeolite의 陽이온交換容量의 측정에 관한 타당성을 고려해보면, 이들 3개의 각 시료에 포함된 교환가능한 量은 약 2eq/kg으로 추정된다. 따라서 사료 zeolite내의 陽이온 全量은  $1.4 \times 10^{-2} \text{ eq} (2 \text{ eq/kg} \times 0.007 \text{ kg})$ 이 된다. 한편 液測에서의 全  $NH_4^+$ 의 總量은 2eq가 되므로 液相에 있어서 全陽이온의 量에 대한 粒子內의 陽이온의 量의 비율은 0.007이 된다. 따라서 平衡상태에 달할 때까지 교환반응을 계속시키면, 입자내에는 거의  $NH_4^+$ 에 의하여 飽和 흡착되고, 본래 입자내에 존재하고 있던, 陽이온은 용액층에 放出되므로 이를 定量하면 교환가능한 陽이온의 量이 추정된다.

Fig. 3의 결과에 의해  $K^+$ 과  $Na^+$ 은  $NH_4^+$ 와의 교환

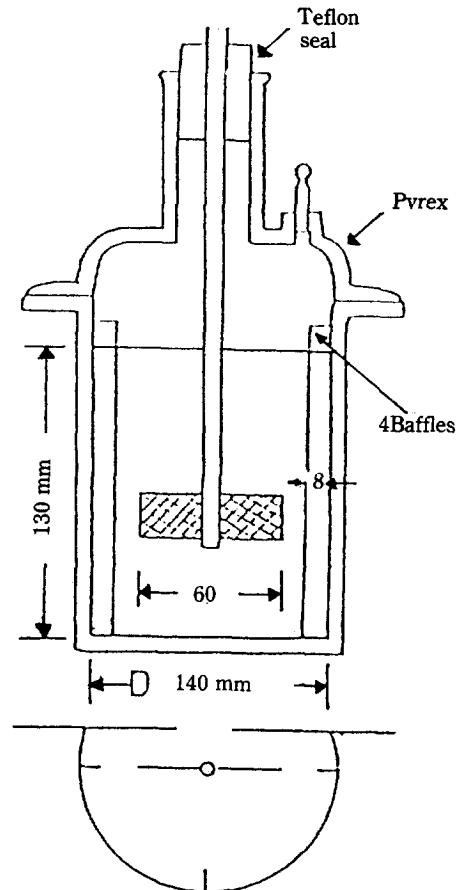


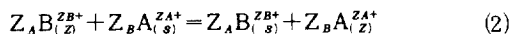
Fig. 3. The schematic illustration of ion exchange reactor.

반응속도가 대단히 빨라, 反應開始로 부터 30분 정도에서 거의 全量이 입자내에서 방출되지만,  $\text{Ca}^{++}$  과  $\text{Mg}^{++}$ 의 경우는 늦어 전체의 측정시간을 支配하고 있는 것으로 밝혀졌다. 한편, 試料의 교환특성에 있어서 前述의 column실험의 결과와 잘 일치하고 있음을 나타낸다.

이와같이하여 얻어진 각 시료의 陽이온교환容量을 Table 1에 나타내었다. 세시료의 이온교환용량은 1.8~2.0 eq/ kg의 範圍이며, 產地에 따른 全容量의 차이는 없으나, 최초로 함유되어 있는 陽이온의 存在比에 있어서는 상당히 차이가 있음을 나타낸다. 回分實驗에서  $\text{NH}_4^+$ 로 포화된 clinoptilolite 시료를 column에 충전하고,  $2 \times 10^3$  eq/m<sup>3</sup> NaCl 수용액을 유입시켜, Na와 교환반응에 의해 유출된  $\text{NH}_4^+$ 의 量을 Table 1에 나타내었는데 回分實驗의 결과와 잘 일치하였다.

### 3-2. 平衡關係

Clinoptilolite에 있어서 이온교환반응은



$$X_A = \frac{Z_A m_s^A}{Z_A m_s^A + Z_B m_s^B} = \frac{C_A}{C_o} \quad (3)$$

$$Y_A = \frac{\text{No. Equivalent of Exchanging Cation A}}{\text{Cation Exchange Capacity of Zeolite}} = \frac{q_A}{q_o} \quad (4)$$

$$X_A + X_B = 1 \quad (5)$$

$$Y_A + Y_B = 1 \quad (6)$$

여기서  $Z_A, Z_B$ 는 交換陽이온의 價電荷이고 밑에 표시한 기호 z와 s는 zeolite相과 液相을 나타낸다.  $m_A$ 와  $m_B$ 는 A와 B이온의 molality이다.

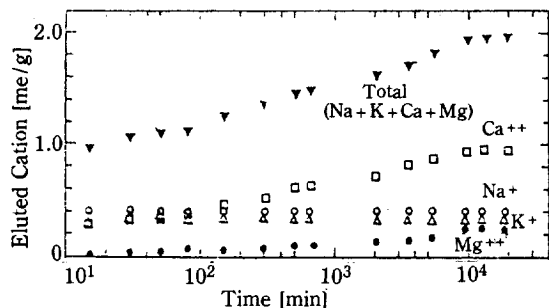


Fig. 4. Ion exchange characteristics of natural clinoptilolite with ammonium ion and cation exchange capacity of clinoptilolite (Batch Method).

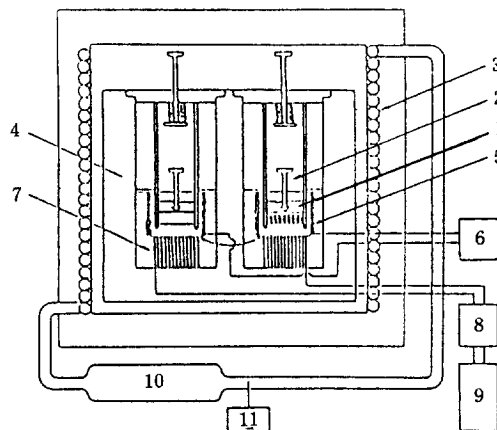


Fig. 5. Schematic drawing of twin conduction type calorimeter for the measurement of the interaction energy between solid and liquid.

- |  |                      |
|--|----------------------|
| 1. ampoule                             | 8. amplifier         |
| 2. ampoule beaker                      | 9. recorder          |
| 3. constant temp. bath                 | 10. circulator       |
| 4. aluminum block                      | 11. thermocontroller |
| 5. standard electric heater            |                      |
| 6. electric source for standard heater |                      |
| 7. thermomodel                         |                      |

$Z_A = Z_B = \text{univalent인 경우}$  반응식 (2)의 熱力學的 平衡常數는

$$K_{AB}^A = \frac{Y_A X_B f_A \gamma_B}{Y_B X_A f_B \gamma_A} \quad (7)$$

또 clinoptilolite의 B이온에 대한 A이온의 選擇係數를

$$K_{CB}^A = \frac{Y_A X_B \gamma_B}{Y_B X_A \gamma_A} \approx \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A} \quad (8)$$

와 같이 정의하면

$$K_{AB}^A = K_{CB}^A \frac{f_A}{f_B} \quad (9)$$

과 같이 된다.

Barrer 등[9]은 X-선 結晶學에 의해 천연 zeolite의 結晶構造를 조사하였는데, 粒子內의 交換 site가 1개 이상의 同質系구조를 가지고 있는 것을 밝혔다. 이에 따라서 zeolite의 選擇係數는 粒子內 交換率의 함수로서 다음식으로 나타낼 수가 있다.

$$\text{Log } K_{CB}^A = \text{Log } K_{CoB}^A + f(Y_A) \quad (10)$$

함수  $f(Y_A)$ 는 실험에서 얻어진 平衡關係로부터 결정할 수 있다.

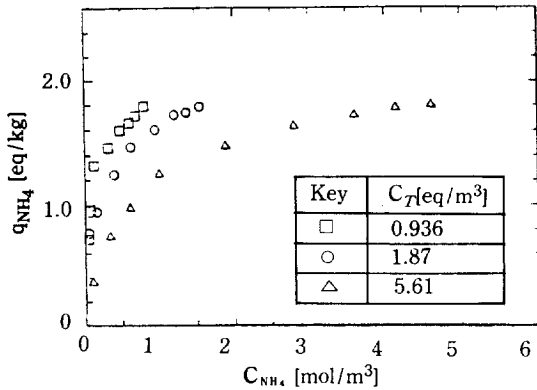


Fig. 6. Equilibrium relation of  $\text{NH}_4$ -Na ion exchange by clinoptilolite for different initial ammonium concentration (Sample A).

$\text{NH}_4$ -Na의 交換平衡關係: 國產의 시료를 이용하여 3개의 다른 初期濃度를 가진  $\text{NH}_4^+$  (0.987, 1.87, 5.61 eq/m³)에 대하여 측정한  $\text{NH}_4$ -Na의 交換平衡關係를 Fig. 6에 나타내었다. 各 初期濃度에 대한 平衡曲線은 이 시료의 교환용량에 해당하는 1.95 eq/kg에 漸近하고 있음을 알 수 있다.

이 평형관계에서 (8)식에 의해 clinoptilolite의

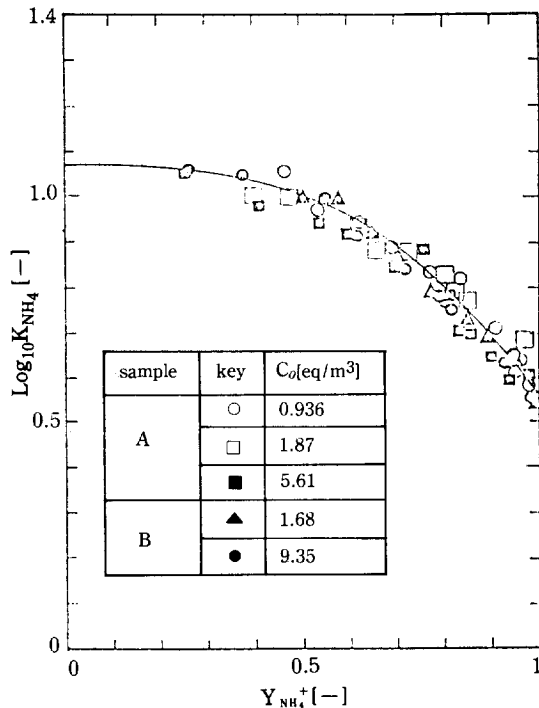


Fig. 7. Plots of  $\log K_{\text{NH}_4}^{\text{NH}_4}$  against ammonium fraction in the clinoptilolite.

$\text{Na}^+$ 에 대한  $\text{NH}_4^+$ 의 選擇係數를 計算하여 粒子內  $\text{NH}_4$ 의 交換率에 대하여 plot한 것이 Fig. 7이다. 같은 방법으로 측정하여 얻어진 日本秋田產에 대한 결과도 Fig. 7에 함께 나타내었지만 國產試料과 같은 결과를 나타내고 있다. Fig. 7의 결과에서 選擇係數와 粒子內 交換率과의 關係를 (10)식과 같이 정리하면 다음식이 얻어진다.

$$\log K_{\text{CNH}_4}^{\text{NH}_4} = 1.07 - 0.52 Y_{\text{NH}_4}^3 \quad (11)$$

이 식을 (8)식에 대입하여  $\text{NH}_4$ -Na의 이온교환반응에 있어서 平衡關係式은 다음과 같이 정리되었다.

$$X_{\text{NH}_4} = \frac{Y_{\text{NH}_4}}{Y_{\text{NH}_4} + (11.8) 10^{-0.52 Y_{\text{NH}_4}^3 (1 - Y_{\text{NH}_4})}} \quad (12)$$

이 平衡關係式을 plot한 결과 Fig. 8의 실선과 같이 실측의 결과와 잘 일치함이 확인되었다.

K- $\text{NH}_4$ 의 交換平衡關係: 國產의  $\text{NH}_4$ 型 시료를 사용하여 上記의 平衡關係측정 실험에서 얻어진  $\text{NH}_4^+$ 에 대한  $\text{Na}^+$ 의 選擇係數와 粒子內의  $\text{K}^+$ 의 交換率과의 關係를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과로 부터 (10)식과 같이 정리하여 다음식을 얻었다.

$$\log K_{\text{CNH}_4}^{\text{K}} = 0.45 - 0.30 Y_{\text{K}}^3 \quad (13)$$

이 식을 (8)식에 대입하여 K- $\text{NH}_4$ 의 이온교환반응에 있어서 平衡關係는 다음식으로 정리되었다.

$$X_{\text{K}} = \frac{Y_{\text{K}}}{Y_{\text{K}} + (2.8) 10^{-0.30 Y_{\text{K}}^3 (1 - Y_{\text{K}})}} \quad (14)$$

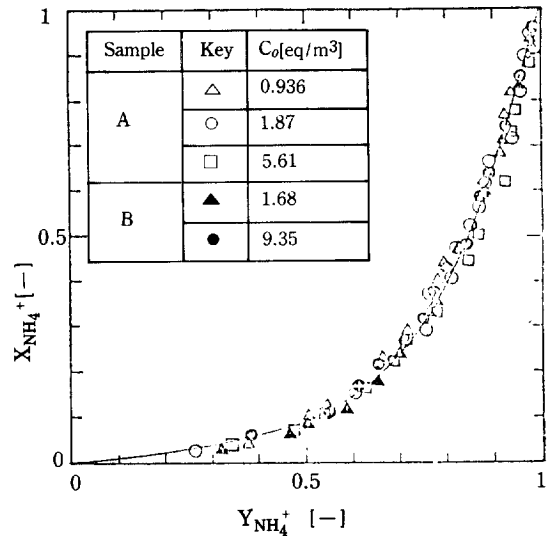


Fig. 8. Comparison of calculated and measured  $\text{NH}_4$ -Na ion exchange isotherm at 293K.

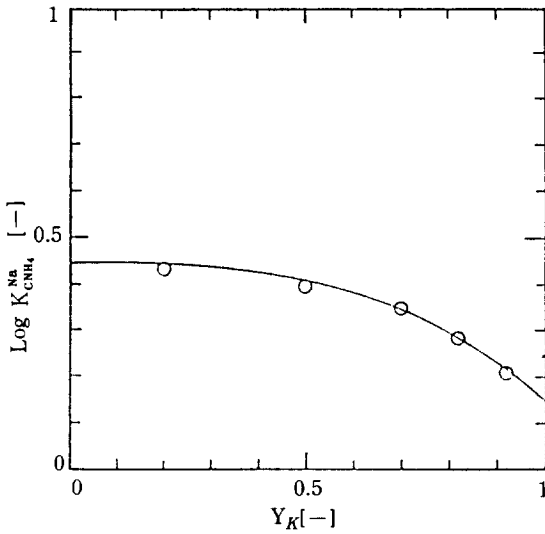


Fig. 9. Plots  $\text{Log } K_{CNH_4}^K$  against potassium fraction in the clinoptilolite.

이 평형관계식은 Fig. 10의 실선과 같이 되어 實測의 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다.

K-Na의 交換平衡關係: 國產 Na型 시료를 이용하여 上記의 평형관계측정에서 얻어진  $\text{Na}^+$ 에 대한  $\text{K}^+$ 의 選擇係數와 입자내의 K의 교환율과의 관계를 Fig. 11에 나타내었다. 이 관계를 (10)식과 같이 정리하면 다음식이 얻어진다.

$$\text{Log } K_{CNa}^K = 1.52 - 0.82 Y_K^3 \quad (15)$$

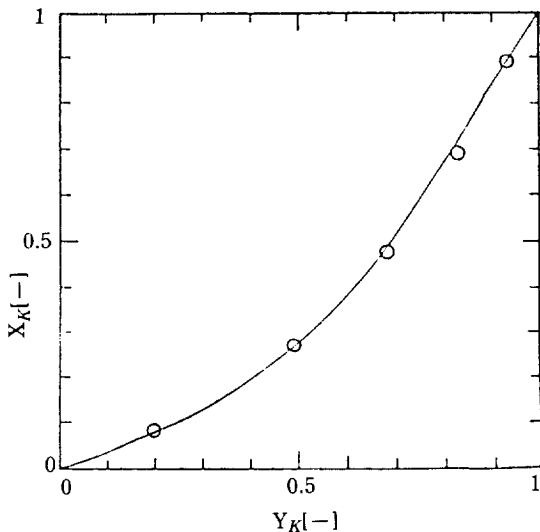


Fig. 10. Comparison of calculated and measured K-NH<sub>4</sub> ion exchange isotherm at 293K.

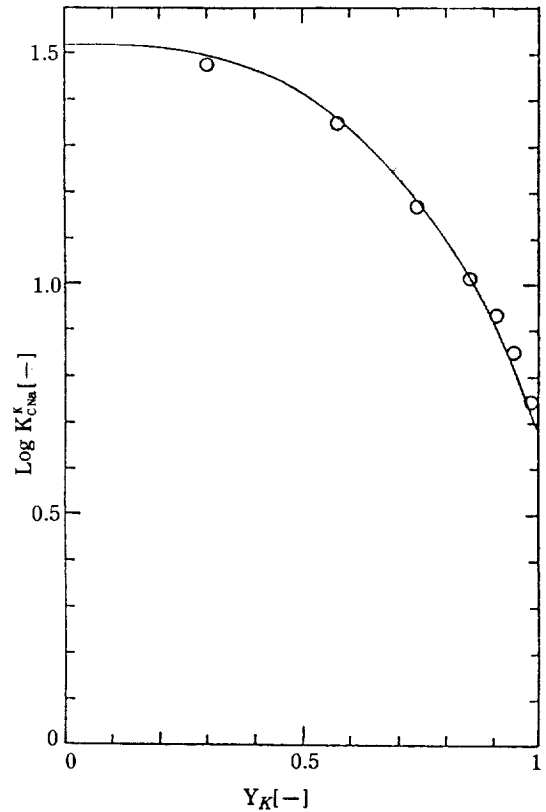


Fig. 11. Plots of  $\text{Log } K_{CNa}^K$  against potassium fraction in the clinoptilolite.

이 식을 (8)식에 대입하여 K-Na의 이온交換反應에 있어서 平衡關係는 다음式으로 정리되었다.

$$X_K = \frac{Y_K}{Y_K + (33.1) 10^{-0.82 Y_K^3} (1 - Y_K)} \quad (16)$$

이 平衡關係式을 Fig. 12에 plot한 결과 實線과 같이 되어 實測의 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다.

여기서 얻어진 平衡關係式(12), (14), (16)은 이온 교환반응식(2)의 1價1價 交換反應에 대하여 質量作用의 법칙에서 誘導된 식이다. 有機 혹은 無機合成 이온 交換樹脂의 경우, 粒子內의 交換 site는 同質系 構造를 갖고 있기 때문에 選擇係數는 입자내의 交換率에 관계 없이 일정하나, 천연 zeolite의 경우에는 選擇係數와 交換率과의 사이에는 일정한 법칙이 없고 zeolite의 종류와 交換反應에 關與하는 陽이온의 種類에 의해 Kc와 Y의 관계가 定하여 진다고 보고되고 있다[10].

Barrer 등[9]은 천연 zeolite의 一種인 chabazite에 의한 이온교환반응에 있어서 選擇係數와 粒子內의 交換率과의 관계를 多數의 同種異質系의 共存概念을 導入한

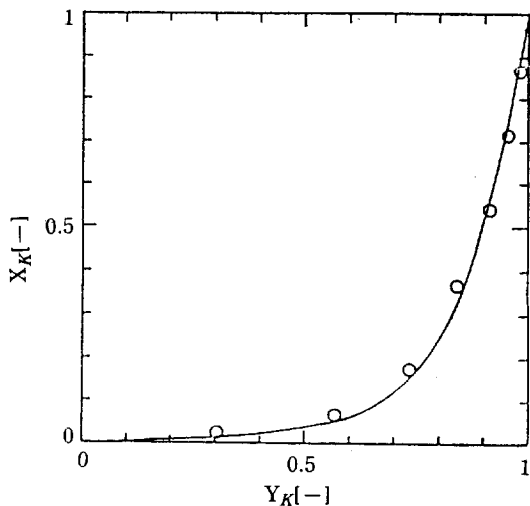


Fig. 12. Comparison of calculated and measured K-Na ion exchange isotherm at 293K.

에 의해 解明하려 하였지만, 難點은 어떻게하여 粒子內의 交換 site의 特性을 定量化할 것인가에 있었다. 이것은 今後의 해결하여야 할 과제라고 생각된다.

Gains와 Thomas[11]에 의해 zeolite에 의한 이온 교환반응에 있어서 熱力學的 平衡常數는 다음과 같이 주어졌다.

$$\ln K_{ab}^A = (Z_B - Z_A) + \int_0^1 \ln K_{cb}^A dY_A \quad (17)$$

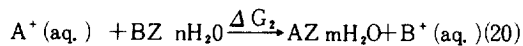
본 實驗에서 구한 各 交換反應系에 있어서 選擇係數와 交換率과의 關係式 (11), (13), (15)를 (17)식에 넣어 熱力學的 平衡常數  $K_{ab}^A$ 를 算出함과 동시에 이온 교환반응에 있어서 自由에너지 變化量을 다음식에 의해 구하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

$$\Delta G_2 = -RT \ln K_{ab}^A \quad (18)$$

(2)식의 이온交換反應에 있어서 自由에너지 變化量의 내용을 고찰하여 보면 다음과 같이 熱的 cycle로 나누어 생각할 수 있다.



$$\downarrow \Delta G_A^H \quad \downarrow \Delta G_{BZ}^W \quad \downarrow \Delta G_{AZ}^W \quad \downarrow \Delta G_B^H$$



상기의 熱的 cycle로부터 (18)식의  $\Delta G_2$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + (\Delta G_{AZ}^W - \Delta G_{BZ}^W) + (\Delta G_B^H - \Delta G_A^H) \quad (21)$$

Table 2. Calculation results of  $K_{ab}^A$  and  $\Delta G_2$  at 293K.

BZ + A <sup>+</sup>	$K_{ab}^A$	$\Delta G_2$ [kcal/mol]
NaZ + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.71	-1.26
NaZ + K <sup>+</sup>	20.6	-1.76
NH <sub>4</sub> Z + K <sup>+</sup>	2.36	-0.50

일반적으로 zeolite의 浸漬熱은 이온水和熱과 zeolite와의 結合에너지에 비하여 매우 적어서 무시되므로 (20)식은 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_2 \approx \Delta G_1 + (\Delta G_B^H - \Delta G_A^H) \quad (22)$$

즉 zeolite에 있어서 이온交換反應의 自由에너지 變化는 關與하는 이온의 水和에너지 差와 zeolite와의 結合에너지 差에 의하여 주어진다.

### 3-2-1. 이온交換反應熱

NH<sub>4</sub>-Na의 교환반응에 있어서 zeolite내의 NH<sub>4</sub>의 交換率이 0.1, 0.55, 0.90에 있어서 측정한 이온교환 반응 積分熱을 Fig. 13에 나타내었다. 이 積分熱로부터 各 交換率에 있어서 微分反應熱을 算出하여 NH<sub>4</sub>의 交換率에 대하여 plot한 것이 Fig. 14이다.

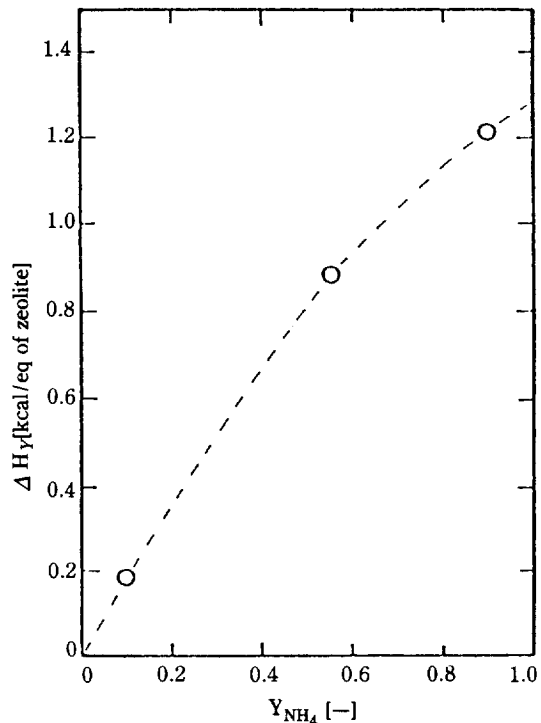


Fig. 13. Heats of partial exchange at 293K for varying extents of exchange of ammonium ion with sodium ion in zeolite.



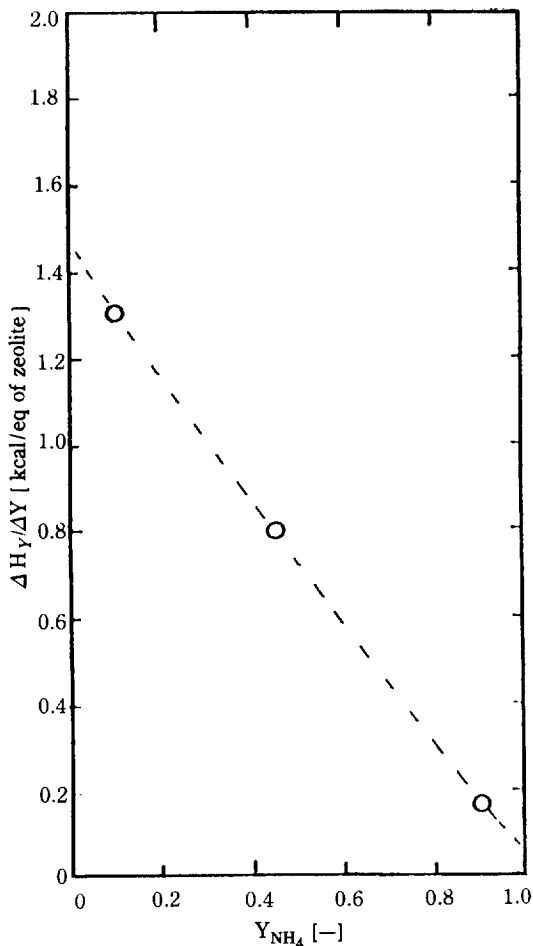


Fig. 14. Differential heats of partial exchange of ammonium ion.

熱測定에 의한 固體表面의 研究에는 固體와 氣體 혹은 液體와의 相互作用을 에너지의 解明이 가능하므로 固體의 表面現象의 이해에 중요한 정보를 제공해준다. 交換反應熱은 최근의 熱檢出器 발전과 함께 微小의 熱量도 測定이 가능해지므로 近年 zeolite의 表面研究에 加緊 이용이 되고 있다.

본 실험에서 측정한 部分交換反應熱,  $\Delta H_Y$ 는 clinoptilolite 粒子內의 Na가 交換反應에 의해  $\text{NH}_4$ 에 의해 交換될 때 발생하는 熱이다. 입자내에 있어서 各各의 交換 site에서의 交換反應發生熱이 同量이라면, 즉 交換 site가 同質의 경우는 입자내의 교환율에 관계없이 一定의 微分反應熱을 나타내게 된다. 그러나 천연 zeolite에 의한  $\text{NH}_4$ -Na의 교환반응에 있어서는 Fig. 14에 나타난 바와 같이 微分反應熱은  $\text{NH}_4$ 의 交換率이 증가함에 따라서 감소하고 있다. 이러한 것은 천연

clinoptilolite의 입자내의 각 교환 site에 있어서 교환 반응열이 동량이 아니고 어떤 분포를 가지고 있는 것으로 해석된다. 이것은 각 이온교환평형에서 선택계수가 입자내 이온의 농도의 함수로 주어지는 것으로도 확인된다.

## 5. 結 論

1. 慶北迎日郡 地域에서 채취하여 본 실험에 사용한 천연 zeolite는 clinoptilolite의 결정형임이 확인되었으며, 외국산과 비교하여 본 결과 그 품위가 우수함이 밝혀졌다.

2. 천연 zeolite에 의한  $\text{NH}_4^+$ -N의 제거는 입자내의 陽이온과의 교환반응에 의하여 행하여지는 것임이 확인되었다.

3.  $\text{NH}_4^+$ 과 입자내의 양이온과의 교환반응의 특성은 교환되는 이온에 따라 다르며, Na 이온과의 교환특성이 양호한 것으로부터 천연 clinoptilolite에 의한 폐수 중의  $\text{NH}_4^+$ 의 제거제로서 유효하게 이용하기 위해서는 먼저 Na型으로 하여 둘 필요가 있으며, 따라서 사용 후 再生劑로서는 Na鹽이 바람직함을 알았다.

4. 천연 clinoptilolite의 양이온교환용량은 본 실험에 적용한 回分法에 의해 종래의 column법 보다도 간편하게 측정되었으며, 그 값은 產地에 따라 약간의 차가 있으며, 1.8~2.0 eq/kg이었다.

5. Clinoptilolite에 있어서  $\text{NH}_4$ -Na,  $\text{NH}_4$ -K, K-Na의 이온交換平衡關係는 固相內와 溶液內의 농도에 기준을 둔 選擇係數가 粒子內의 交換率의 함수로서 주어지는 형태로 되어 다음과 같이 定式化 되었다.

$$K_{CB}^A = \frac{Y_A(1-X_A)}{X_A(1-Y_A)} : K_{CB} = K_{COB}^A \cdot 10^{A(Y_A)}$$

$$K_{CNH_4}^{NH_4} = (11.8) \cdot 10^{-0.52(Y_{NH_4})^2}$$

$$K_{CNH_4}^K = (2.82) \cdot 10^{-0.30(Y_K)^2}$$

$$K_{CNa}^K = (33.1) \cdot 10^{-0.82(Y_K)^2}$$

6. 選擇係數사이에는 triangle rule이 성립하였다. 이것은 平衡常數가 바른 常數값 임을 示唆하고 있다고 고려되어진다.

$$K_{CNH_4}^{K \exp} \cdot K_{CNa}^{NH_4 \exp} = K_{CNa}^{K \exp}$$

7. 천연 zeolite에 의한 이온교환반응에 있어서 自由 에너지의 변화는 반응에 관여하는 이온의 水和에너지의 差와 zeolite와의 結合에너지差로 주어졌다.

## NOMENCLATURE

$C_T$	: Total concentration of cation in the solution [eq/m <sup>3</sup> ]
$C_A$	: Liquid phase concentration of A component [eq/m <sup>3</sup> ]
$C_{NH_4}$	: Liquid phase concentration of ammonium ion [eq/m <sup>3</sup> ]
$C_{NH_4,0}$	: Initial ammonium concentration in liquid phase [eq/m <sup>3</sup> ]
$f_A, f_B$	: Activity coefficient of A or B at particle phase [—]
$\Delta G_1$	: Free energy release due to ion exchange at gas phase [kcal/mol]
$\Delta G_2$	: Free energy release due to ion exchange at liquid phase [kcal/mol]
$\Delta G_{AZ}^W$	: Immersion free energy of A ion type zeolite [kcal/mol]
$\Delta G_{BZ}^W$	: Immersion free energy of B ion type zeolite [kcal/mol]
$\Delta G_A^H$	: Hydration free energy of A ion [kcal/mol]
$\Delta G_B^H$	: Hydration free energy of B ion [kcal/mol]
$K_{AB}^A$	: Thermodynamic equilibrium constant [—]
$K_{CB}^A$	: Selectivity coefficient of A ion to B ion [—]
$K_{COB}^A$	: Selectivity coefficient of A ion to B ion at $Y_A = 0$ [—]
$m_A, m_B$	: Molalities of the ions A or B [mol/m <sup>3</sup> ]
$q_A$	: Solid phase concentration of A component [eq/kg]
$q_0$	: Cation exchange capacity of clinoptilolite [eq/kg]
$V_L$	: Contact liquid volume [m <sup>3</sup> ]
$W_S$	: Sample weight [kg]
$X_A$	: $C_A/C_T$ [—]
$Y_A$	: $q_A/q_0$ [—]

$Z_A, Z_B$	: Charges of cations A and B [—]
$\gamma_A, \gamma_B$	: Activity coefficient of cations A or B at liquid phase [—]

## Subscripts

s	: liquid phase
z	: zeolite phase

## Superscript

exp	: Experimental value
-----	----------------------

## REFERENCES

1. Mumpton, F. A.: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Pregamon 3 (1978).
2. 浮田正夫, 池迫成志, 今池修二, 河野一雄, 中西弘: 공해와 대책, **8**, 69 (1972).
3. Mercer, B.W. and Ames, L.L.: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Pregamon 3 (1978).
4. Battle-Northwest: EPA Report No. 17010 (1971).
5. 金淙澤, 孫宗洛, 崔遠馨, 金海源: 화학공학, **17**, 5, 331 (1979).
6. Breck, D. W.: Zeolite Molecular Sieve, Wiley-Interscience, New York (1974).
7. Mumpton, F. A.: The American Mineralogist Vol. 45, March-April, 351 (1960).
8. Jorgensen, S.E., Libor, O. Barkacs, K. and Kuna, L.: Water Research, **13**, 159 (1979).
9. Barrer, R.M. and Klinowski, J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 73 (1971).
10. Sherman, J. D.: AIChE Symp. Ser., **74**, No. 179, 98 (1978).
11. Gains, G.L. and Thomas, H.C.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 714 (1953).