

## 혼합전해질 용액에서의 활동도 계수 예측

김희택 · 윤 철 · 배성렬 · 류경옥

한양대학교 화학공학과  
(1992년 8월 4일 접수, 1992년 10월 16일 채택)

### Prediction of Activity Coefficients of Aqueous Mixed Electrolyte Solutions

Hee-Taik Kim, Cheol Yoon, Seong-Youl Bae and Kyong-Ok Yoo

Department of Chemical Engineering, Hanyang University  
(Received 4 August 1992; accepted 16 October 1992)

#### 요 약

간편하면서도 정확하게 혼합전해질 용액의 활동도 계수를 예측할 수 있는 예측식을 제안하였다. 이 관계식에는 추가적인 파라미터의 필요없이 단지 단일전해질 용액에 대한 실험 데이터만이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 단일전해질 용액에 대한 활동도 계수를 정확히 측정할 수 있는 장치를 고안 제작하여 사용하였으며 대상 물질로는 NaCl, NaBr, KCl를 선택하였으며 측정 온도는 각각 25°C, 30°C, 35°C 이었다. 본 연구에서 제안한 관계식을 통하여 얻어진 혼합전해질 용액의 활동도 계수와 기존의 문헌에서 얻어진 실험결과와를 비교 검토하여 그 유용성을 평가해 보았다. 그 결과 25°C, NaCl-NaBr과 KCl-NaBr 혼합전해질 용액의 경우 기존 문헌의 실험결과와 예측값을 비교하였을 때  $\pm 2\%$ 의 오차 범위 내에서 잘 일치함을 알 수 있었다.

**Abstract**—A simple but sufficiently accurate predictive equation for the activity coefficients of aqueous mixed electrolyte solutions was developed. The predictive equation needs no additionally adjustable parameters and requires only the knowledge of activity coefficients for single electrolyte solutions. Therefore, in this study, a special apparatus was designed and constructed to measure the activity coefficients of single electrolyte solutions. The salts to be used in this work included NaCl, NaBr and KCl. The measuring temperature were 25°C, 30°C and 35°C, respectively. The applicability of the predictive equation for the activity coefficients of a mixed-electrolyte solution was evaluated by comparing their estimates of activity coefficients with experimental data. This equation has a predictive accuracy of  $\pm 2\%$  when compared with the experimental values for NaCl-NaBr-H<sub>2</sub>O and KCl-NaBr-H<sub>2</sub>O system at 25°C.

#### 1. 서 론

최근들어 여러 산업분야에서 혼합전해질 용액의 열역학적 특성치들에 대한 예측에 많은 관심을 기울이고 있다. 특히 담수화 공정, 흡수열펌프의 설계, 기름회수(oil recovery) 공정, 폐기물 처리(sewage treatment),

습식야금공정(hydrometallurgical process) 그리고 공정 시뮬레이터의 개발 등의 분야에서는 이들에 대한 정확한 예측이 매우 중요한 역할을 한다[1-3].

이들 열역학 특성치들 중에서 이온활동도 계수(ionic activity coefficient,  $\gamma$ )는 실제용액이 갖는 비이상성을 나타내 주는 척도로 중요한 성질 중의 하나이다. 따라서

이에 대한 정확한 예측을 통하여 공정에 대한 열역학적 성질과 전해질 용액의 거동을 이해할 수 있게 된다. 반면 혼합전해질 용액에 대한 이온활동도 계수를 정확히 예측하지 못할 경우 이로 인해 각 성분들의 용해도 계산에 큰 오차를 가져 오며 더 나아가 공정설계와 분석과정에 필요한 평형계산에 이용할 수 없게 된다[4].

Debye와 Hückel에 의해 전해질 용액에 대한 이온활동도 계수를 예측할 수 있는 이론식이 개발된 이래 많은 사람들에 의하여 이의 수정 및 보완이 이루어져 왔으며 근간에 와서 더욱더 활발한 연구가 행하여 지고 있다[3]. 그러나 이러한 시도들은 대부분이 통계역학과 반실험적인 이론들에 근거하고 있다. Card와 Valleau[5]는 이런 어려움을 극복하기 위하여 몬테카를로 시뮬레이션(monte carlo simulation)을 이용하기도 하였다. 최근에는 Pitzer 등[6-8]에 의해 비교적 높은 농도(이온세기,  $\mu=6$  mol/kg)의 전해질 용액에 대한 이온활동도 계수를 예측할 수 있는 반실험식이 개발되어 관심을 모으고 있다. Pitzer모델은 수용액 내의 이성분 또는 삼성분 이온상호작용의 근거리힘(short-range force)을 고려해 주는 비리알 확장 형태(virial expansion type)의 식으로 Debye-Hückel 이론을 확장한 것이다. 그러나 이 식은 단일전해질 용액의 경우 3-4개의 이온상호작용 파라미터들과 혼합전해질 용액의 경우 추가로 2개의 파라미터들을 구하여야 하는 번거로움을 갖고 있다.

한편 Meissner와 Tester[9]는 환산 이온활동도 계수(reduced ionic activity coefficient),  $\Gamma=[\gamma_i^{1/(z_+ + z_-)}]$ 를 정의하여 각각의 단일전해질 용액에 대해 이온세기(ionic strength)와의 관계를 구하였으며 이로부터 Kusik와 Meissner[10]는 하나의 실험 파라미터만으로 비교적 고농도의 이온세기까지 적용 가능한 모델식을 제안하였다. 최근에 와서 Kumar와 Patwardhan는 이 개념을 처음으로 혼합전해질 용액에 적용해 보기도 하였다[11, 12]. 그 밖에도 국부 조성(local-composition) 개념으로 근거리 상호작용을 보정한 Chen 등의 모델이 전해질 용액의 활동도를 예측하는 식으로 알려져 있다[13].

그러나 이러한 활동도 계수 계산을 위한 일련의 이론적 연구는 최근에 와서야 관심있게 논의되고 있으며, 기존 문헌에서 찾을 수 있는 실험치는 통상 25°C, 저농도 영역에 국한되어 왔으며 최근에 와서야 비교적 고농도에 대한 연구들이 진행되고 있는 형편이다. 특히 혼합전해질 용액에 대한 연구는 매우 적은 실정이다. 따라서 실제로 전해질 용액을 취급하는 공정에서 발생하는 제반 문제점들을 해결하고 설계 등에 활용하기 위해서는 보다 정확한 혼합전해질 용액의 이온활동도 계수에 대한 정보가 요구된다.

따라서 본 연구의 목적은 혼합전해질 용액의 이온활

동도 계수를 정확히 예측할 수 있는 새로운 방법을 제시하는데 있다. 이 방법의 특징은 혼합전해질 용액에 대한 번거로운 실험을 하지 않고도 단지 단일전해질 용액에 대한 데이터만 갖고 다양한 농도와 온도 범위에 걸친 혼합전해질 용액의 열역학 특성치들을 예측할 수 있다는 것이다. 이를 위해 단일전해질 용액의 이온활동도 계수를 신속하고 정확하게 측정할 수 있는 장치를 고안 제작하였으며 이를 이용하여 산업적으로 관심의 대상이 되고 있는 단일성분 전해질 용액에 대한 이온활동도 계수를 구하고 이로부터 혼합전해질 용액에 대한 이온활동도 계수를 예측하였다. 아울러 본 예측 방법의 유용성을 평가하기 위하여 문헌을 통해 얻을 수 있는 혼합전해질 용액에 대한 실험 데이터와 비교 검토하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 단일전해질 용액

일반적으로 단일전해질,  $A_{v_1}B_{v_2}$ 가 물에 용해되어 그 이온으로 해리된다면

$$A_{v_1}B_{v_2} = v_1 A^{z_1} + v_2 B^{z_2} \quad (1)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 하첨자  $v$ 는 양론 계수를, 상첨자  $z$ 는 전하수(charge number)를 의미하며, 숫자 1과 2는 각각 양이온과 음이온을 나타낸다. 전통적으로 전해질 용액의 농도와 활동도는 몰랄농도(molality)  $m_i$ , 즉 물 1000 g(또는 55.508 mol) 중 이온  $i$ 의 mol 수로 나타낸다. 예를들면, 단일전해질 A B의 몰랄농도를  $m$ 이라 하면 각 이온에 대하여 다음과 같이 쓸 수 있다. 즉,

$$m_1 = v_1 m ; m_2 = v_2 m \quad (2)$$

여기서 단일전해질 용액에 대해서 Gibbs-Duhem 관계식을 적용하여 보면

$$55.508 d \ln a_w + m_1 d \ln a_1 + m_2 d \ln a_2 = 0 \quad (3)$$

이 성립하고, 이에 식 (2)의 관계를 대입하여 정리하면

$$55.508 d \ln a_w + m d \ln (a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}) = 0 \quad (4)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서  $a_1^{v_1}$ 과  $a_2^{v_2}$ 는 실험을 통하여 독립적으로 측정할 수는 없지만 그 곱은 평균 성질(mean property)을 정의하여 나타내면 측정이나 계산이 가능하다. 즉, 평균이온 활동도(mean ionic activity),  $a_{\pm}$ 를 양론계수의 합,  $v$ 를 도입하여 다음과 같이 정의한다.

$$a_{12}^v = a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2} \quad (5)$$

$$v = v_1 + v_2 \quad (6)$$

위의 관계를 식 (4)에 대입하여 다시 쓰면

$$55.508 d \ln a_w + m v d \ln a_{12} = 0 \quad (7)$$

가 된다. 한편  $a_1$ 을  $m_1$ 으로 나누면 이온활동도 계수,  $\gamma_1$ 을 얻는다. 즉,  $\gamma_1 = a_1/m_1$ 과  $\gamma_2 = a_2/m_2$ 이다. 평균이온활동도의 정의와 같은 방법으로 평균이온활동도계수를 정의하면

$$\gamma_{12}^v = \gamma_1^{v_1} \cdot \gamma_2^{v_2} \quad (8)$$

이고 따라서

$$a_{12} = m_{12} \cdot \gamma_{12} \quad (9)$$

을 얻는다. 여기서  $m_{12}$ 는 평균이온 몰랄농도(mean ionic molality)이다. 단일전해질 용액의 평균이온활동도,  $a_{12}$ 를 구하는 방법은  $a_{12}$ 를 직접 측정하여 얻는 방법과  $a_w$ 를 측정하여 식 (7)을 적분하는 간접적인 방법이 있다. 따라서 본 연구에서는 효율적인 적분을 위해 먹급수를 사용하는 간접적인 방법을 이용하였다[14].

전해질 용액의 이온활동도 계수에 대한 기존의 모델 식들은 원거리 상호작용을 고려한 항,  $[F(LR)]$ 과 근거리 상호작용을 고려한 항,  $[G(SR)]$ 의 결합 형태로 되어 있다[3]. 즉,

$$\ln \gamma_{12} = F(LR) + G(SR) \quad (10)$$

으로 표시하여  $F$ 항은 저농도를,  $G$ 항은 고농도를 보정하는 형태이다. 본 연구에서는  $F$ 항은

$$F(LR) = b m^{0.5} / v \quad (11)$$

로 표시되는 Debye-Hückel 극한 법칙(limiting law)을 이용했고,  $G$ 항은 0.5제곱으로 증가하는 먹급수로 전개하였다.

$$G(SR) = (c m + d m^{1.5} + e m^2 + \dots) / v \quad (12)$$

식 (11)과 (12)를 식 (10)에 대입하여 정리하면

$$v \ln \gamma_{12} = b m^{0.5} + c m^1 + d m^{1.5} + e m^2 + \dots \quad (13)$$

를 얻는다. 식 (9)의 관계를 식 (7)에 대입하고, 식 (13)을 미분하여 정리하면

$$55.508 d \ln a_w + [v + 0.5 b m^{0.5} + c m^1 + 1.5 d m^{1.5} + 2 e m^2 + \dots] dm = 0 \quad (14)$$

가 된다. 이를 다시 적분하고 상수를 간단히 하면

$$55.508 \ln a_w = -v m + B' m^{1.5} + C' m^2 + D' m^{2.5} + E' m^3 + \dots \quad (15)$$

의 관계식을 최종적으로 구할 수 있다. 식 (15)로부터 물의 활동도,  $a_w$  역시 전해질의 몰랄농도만의 함수임을 알 수 있으며, 결국 단일전해질의 농도를 알고 그에 따른 물의 활동도를 구한다면 회귀분석법(regression analysis)을 이용하여 실험적 상수를 결정할 수 있으며 이로부터 전해질 용액에 대한 이온활동도 계수를 구할 수 있게 된다.

일반적으로 물의 활동도는 수 기압 이내에서

$$a_w = f/f^o = Z p/Z^o p^o \cong p/p^o \quad (16)$$

으로 간단히 증기압과 관련된다[15]. 여기서  $f$ 는 퓨가시티(fugacity),  $Z$ 는 압축 계수(compressibility factor),  $p$ 는 용액의 압력을 나타내고, 상첨자  $o$ 는 순수한 물의 성질을 의미한다.

## 2-2. 혼합전해질 용액

Meissner와 Tester는 단일전해질 용액의 실험 데이터를 이용하여 환산 이온활동도 계수를 다음과 같이 제안하였고

$$\log \Gamma = (\log \gamma_{12}) / (z_1 z_2) \quad (17)$$

저농도 뿐만 아니라 고농도 범위에서도 주어진 전해질에 대해서 이온세기,  $\mu$ 만의 함수로 나타낼 수 있음을 밝혔다[9].

최근에 Patwardhan와 Kumar는 혼합전해질 용액에 대해서 아래와 같이 총괄 이온활동도 계수(overall ionic activity coefficient)  $\gamma^*$ 를 정의하였고, 이를 식 (17)과 같은 형태로 전개하여 총괄 환산이온활동도 계수  $\Gamma^*$ 도 이온세기의 함수임을 보였다[12].

$$\log \gamma^* = \sum x_i \log \gamma_i \quad (18)$$

$$\log \Gamma^* = \log \gamma^* / \sum x_i z_i^2 \quad (19)$$

여기서 하첨자  $i$ 는 이온종 1, 2, 3, ...를 의미한다. 그리고 일정한 이온세기에서 성분 전해질의 조성에 따라  $\log \Gamma^*$ 가 선형적으로 변화함을 알아냈고 이로부터 다음과 같은 간단한 대수식을 제안하였다.

$$\log \Gamma^* = \sum y_j \log \Gamma_j \quad (20)$$

$$\log a_w = \sum y_j \log a_w^{s_j} \quad (21)$$

여기서  $y$ 는 이온세기 분율이고, 상첨자  $s$ 는 혼합물 이온세기와 같은  $\mu$ 를 지닌 용액에서의 순수한 염(salt)의 성질을 의미하고, 하첨자  $J$ 는 전해질을 나타낸다. 결국

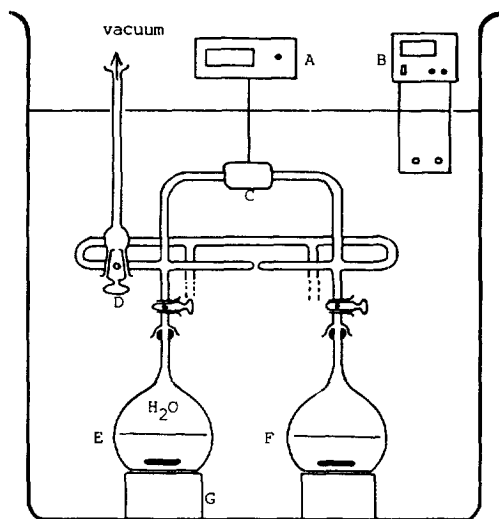


Fig. 1. Apparatus for measurement of differential vapor of water over aqueous single electrolyte solutions. A: Pressure indicator, B: Thermostirrer, C: Transducer, D: Three-way valve, E, F: Solution bulb, G: Magnetic stirrer

식 (20), (21)을 이용하면 각 성분 전해질에 대한 단일용액의 활동도 계수 데이터만으로 추가적인 실험변수 없이도 쉽게 혼합전해질 용액의 활동도를 예측할 수 있다[11, 12].

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

단일전해질 용액의 이온활동도를 구하기 위한 실험 장치는 실험오차가 작고 측정이 신속히 이루어지면서 작업하기 편리해야 하므로, 이런 점들을 고려하여 최근에 개발된 증기압 측정 전자 센서를 이용해 Fig. 1과 같은 장치를 고안 제작하였다.

장치는 대부분 pyrex와 stainless steel로 구성되었으며 일정한 온도유지를 위해 항온조 속에 지시계(pressure indicator) A를 제외한 부분을 넣었다. 원형 내열 유리관(circular pyrex tube) 아래쪽으로는 E, F로 표시한 네 개의 벌브(bulb)를 조인트(ball-and-socket joint)와 진공스톱코르크로 연결하였다. 벌브 E에는 압력 차에 대한 대조(reference) 용액으로 순수한 물을 넣고, 나머지 세 벌브에는 전해질 용액을 0.01 몰랄농도에서 포화 농도까지 적절히 나누어 넣었다. 벌브와 용액의 부피는 각각 75 cm<sup>3</sup>과 20 cm<sup>3</sup>로 하였다. 유리관 위쪽으로는 압력차를 측정하는 압력 변환기(pressure transducer) C를 설치하였고, 중간에 D의 정지 콕(three-way

stopcock)를 달아 계를 진공화하는 작업과 각 벌브와 압력 변환기 사이의 개폐 조작을 용이하게 했다. 온도 조절기 B는 항온조의 온도를  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지하며, 교반기(magnetic stirrer) G를 통해 용액의 온도를 균일하게 만들었다.

#### 3-2. 실험방법

실험 오차에 가장 큰 영향을 미치는 것은 용액 내에 완전히 용해되지 않은 기포나 기체이므로 이를 제거하는 예비작업(degassing)이 필수적이다[16].

각 벌브의 용액을 액체 질소로 얼린 뒤 진공 펌프로 벌브안 기체를 빼냈다. 그리고 벌브 위 정지 콕을 닫고 언 용액이 녹아 다시 기포(trapped bubbles)를 방출하는 액체 상태까지 가열했다. 용해되지 않은 기체를 확실하게 제거하기 위해 위의 과정을 네번씩 반복하였다. 측정실험은 25, 30, 35°C의 온도조건에 따라 실시했다. 실험에 사용한 전해질은 NaCl, NaBr, 그리고 KCl이며, 최대 농도 범위는 이온세기가 각각 6, 4, 그리고 5로 하였다. 평형 압력은 대략 오분 정도이면 도달하지만, 보다 확실한 평형값을 얻기 위해 십오분마다 지시계에 나타난 입력치를 mmHg 단위로 읽어 기록하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 단일전해질 용액

실험을 통해 측정된 증기압차는 식 (16)으로부터 얻은 다음 식에 의해 물의 활동도와 관련지을 수 있다.

$$a_w = (p^0 - \Delta p) / p^0 \quad (22)$$

Table 1. Results of experimental values of  $\Delta p$ (mmHg) and  $a_w$  for sodium chloride at 25, 30, and 35°C

NaCl molality	Pressure difference			Activity of water		
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C
0.05	0.04	0.05	0.07	0.9984	0.9985	0.9982
0.12	0.09	0.12	0.17	0.9961	0.9962	0.9959
0.22	0.17	0.23	0.31	0.9928	0.9929	0.9927
0.47	0.37	0.49	0.66	0.9846	0.9847	0.9844
0.70	0.55	0.73	0.98	0.9770	0.9770	0.9768
1.04	0.82	1.09	1.46	0.9656	0.9658	0.9653
1.49	1.19	1.60	2.13	0.9498	0.9498	0.9495
2.01	1.64	2.21	2.93	0.9311	0.9305	0.9305
2.47	2.05	2.70	3.62	0.9137	0.9151	0.9142
2.97	2.51	3.36	4.50	0.8943	0.8944	0.8933
3.56	3.10	4.17	5.52	0.8697	0.8688	0.8690
4.03	3.54	4.77	6.38	0.8510	0.8500	0.8486
5.04	4.72	6.27	8.21	0.8014	0.8031	0.8053
5.80	5.39	7.30	9.79	0.7732	0.7707	0.7678

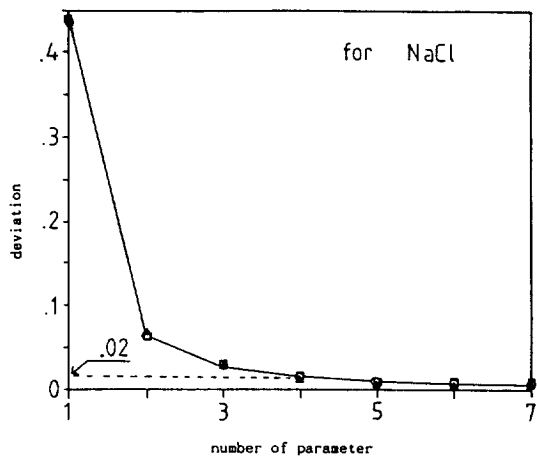
**Table 2. Results of experimental values of  $\Delta p(\text{mmHg})$  and  $a_w$  for sodium bromide at 25, 30, and 35°C**

NaBr molality	Pressure difference			Activity of water		
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C
0.06	0.05	0.08	0.08	0.9978	0.9976	0.9980
0.11	0.09	0.13	0.16	0.9962	0.9960	0.9963
0.20	0.16	0.22	0.28	0.9932	0.9930	0.9934
0.32	0.26	0.35	0.45	0.9892	0.9890	0.9894
0.48	0.38	0.52	0.67	0.9839	0.9838	0.9841
0.74	0.60	0.80	1.04	0.9749	0.9748	0.9753
1.07	0.87	1.17	1.55	0.9636	0.9632	0.9633
1.45	1.19	1.63	2.14	0.9497	0.9489	0.9492
2.13	1.82	2.46	3.29	0.9233	0.9227	0.9220
2.50	2.20	2.96	3.95	0.9075	0.9071	0.9064
2.98	2.69	3.62	4.82	0.8866	0.8862	0.8857
3.51	3.27	4.41	5.80	0.8624	0.8615	0.8624
4.00	3.76	5.04	6.75	0.8419	0.8416	0.8399

**Table 3. Results of experimental values of  $\Delta p(\text{mmHg})$  and  $a_w$  for potassium chloride at 25, 30, and 35°C**

KCl molality	Pressure difference			Activity of water		
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C
0.07	0.05	0.08	0.09	0.9978	0.9976	0.9980
0.18	0.14	0.19	0.24	0.9942	0.9941	0.9944
0.31	0.24	0.32	0.41	0.9900	0.9900	0.9903
0.52	0.39	0.53	0.69	0.9834	0.9833	0.9836
0.77	0.58	0.79	1.03	0.9755	0.9753	0.9757
1.03	0.78	1.04	1.37	0.9673	0.9673	0.9675
1.48	1.11	1.50	1.98	0.9531	0.9529	0.9531
2.03	1.54	2.08	2.74	0.9352	0.9348	0.9350
2.47	1.87	2.52	3.34	0.9211	0.9208	0.9209
2.77	2.10	2.83	3.74	0.9115	0.9111	0.9113
2.93	2.23	3.00	3.96	0.9062	0.9058	0.9060
3.49	2.67	3.60	4.78	0.8874	0.8870	0.8867
4.06	3.14	4.18	5.60	0.8678	0.8686	0.8671
4.49	3.47	4.69	6.26	0.8539	0.8526	0.8517

측 문헌을 통해 순수한 물의 증기압을 알고 실험을 통해 증기압차를 얻으면 위의 식으로부터 간단히 물의 활동

**Fig. 2. Analysis of parameters of NaCl using eq. (15).**

도를 계산할 수 있게 된다. NaCl, NaBr, KCl에 대한  $\Delta p$ 와  $a_w$ 의 값들을 25, 30, 35°C에 대하여 Table 1-3에 각각 나타내었다. 한편 실험으로 측정된 물의 활동도 값들을 식 (15)에 적용하여 회귀분석법을 이용하면 매 매개변수(parameter)들을 결정할 수 있게 되는데, 이 때 매개변수의 수에 따른 예측값과 실험값과의 편차를 비교하여 오차가 큰 변화를 보이지 않는 최소 실험상수의 수를 네 개로 결정하였다. 즉, NaCl의 경우 매개변수 갯수에 따른 편차의 관계를 Fig. 2에 나타내었는데 NaBr과 KCl의 경우에도 유사한 경향을 보였다. 따라서 Table 4에 식 (15)의 매개변수 B', C', D', E'를 정리하여 나타내었다.

단일전해질 용액에 대한 평균이온활동도 계수를 이론세기와 플롯하여 Fig. 3-5를 얻었다. 실선은 본 연구에서 제안한 방법으로 구한 계산치로써 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 즉, 25°C의 단일전해질 용액에 대한 평균이온활동도 계수의 예측치와 실측치를 비교하면  $\pm 2\%$  내의 오차내에서 잘 일치함을 보여준다(Fig. 6). 한편 25°C의 NaCl과 KCl에 대한 본 연구의 결과를 Meissner, Pitzer, 그리고 Chen의 모델과 비교한 그림이 각각 Fig. 7과 8이다[6, 10, 13]. 고농도 범위에서 두 전

**Table 4. Values of coefficients in eq. (15) for each electrolyte at various temperature**

Temp.	Sodium chloride			Sodium bromide			Potassium chloride		
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C
B'	0.67483	0.66767	0.68995	0.67865	0.69073	0.68897	0.69562	0.69931	0.70632
C'	-0.83430	-0.81290	-0.86452	-0.90372	-0.93093	-0.88514	-0.81720	-0.82430	-0.84906
D'	0.35305	0.33114	0.36085	0.38639	0.39282	0.32049	0.40041	0.40095	0.42603
E'	-0.06667	-0.06061	-0.06558	-0.07796	-0.07638	-0.05118	-0.07830	-0.07747	-0.08588
$\sigma$	0.01588	0.01591	0.01064	0.01397	0.01143	0.00731	0.00779	0.00828	0.00660
r	0.99656	0.99657	0.99847	0.99625	0.99766	0.99910	0.99892	0.99828	0.99917

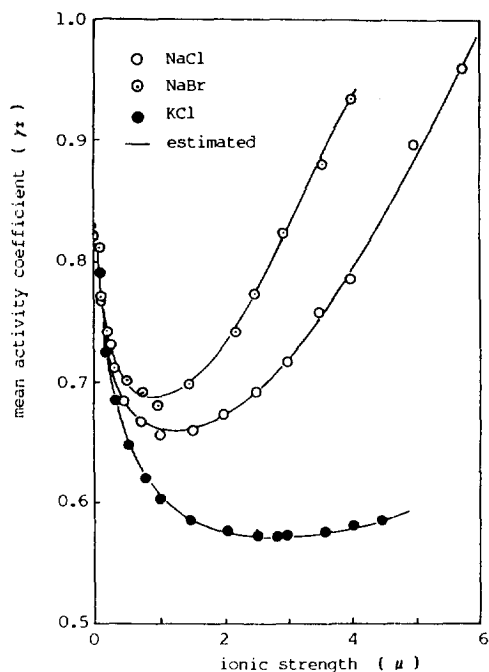


Fig. 3.  $\gamma_{\pm}$  versus  $\mu$  for NaCl, NaBr, KCl at 25°C.

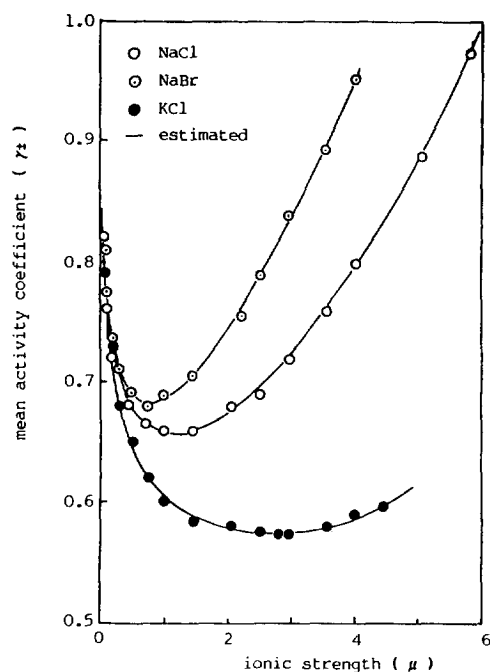


Fig. 5.  $\gamma_{\pm}$  versus  $\mu$  for NaCl, NaBr, KCl at 35°C.

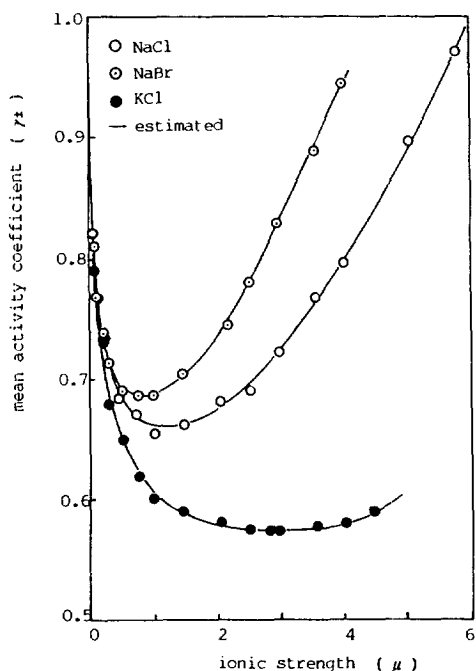


Fig. 4.  $\gamma_{\pm}$  versus  $\mu$  for NaCl, NaBr, KCl at 30°C.

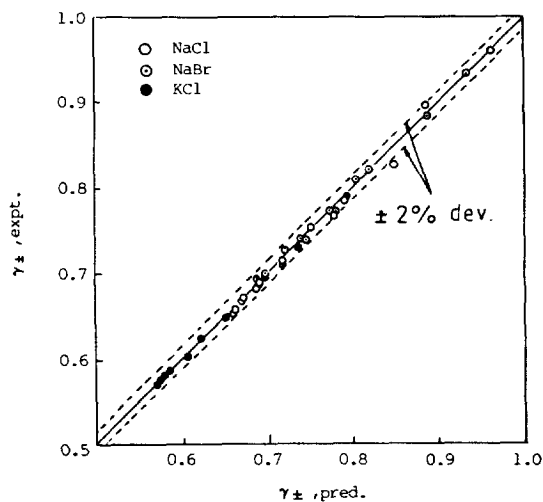


Fig. 6. Experimental and predicted mean ionic activity coefficients at 25°C.

해질의 경우 모두 기존의 모델로 계산한 활동도 계수보다 본 방법으로 구한 결과가 실험치와 더 잘 일치함을

알 수 있다.

#### 4-2. 혼합전해질 용액

25°C에서 NaCl-NaBr-water system과 KCl-NaBr-water system의 실험치와 계산치를 비교하여 Fig. 9에 나타내었는데, 실험치는 문헌에서 얻었으며[17], 계산치는

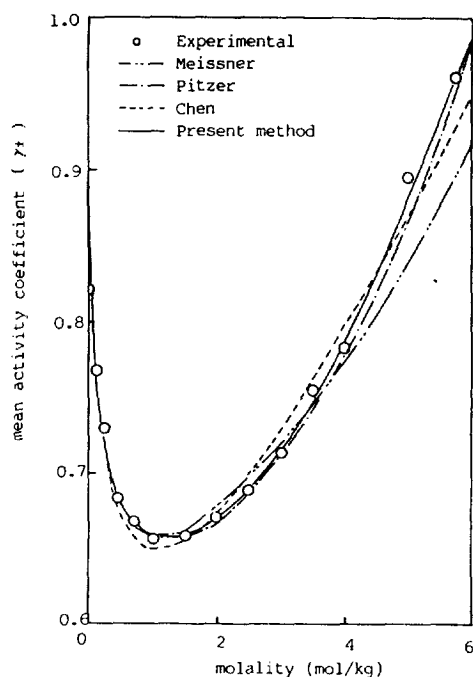


Fig. 7. Comparison of the present method with various methods for NaCl at 25°C.

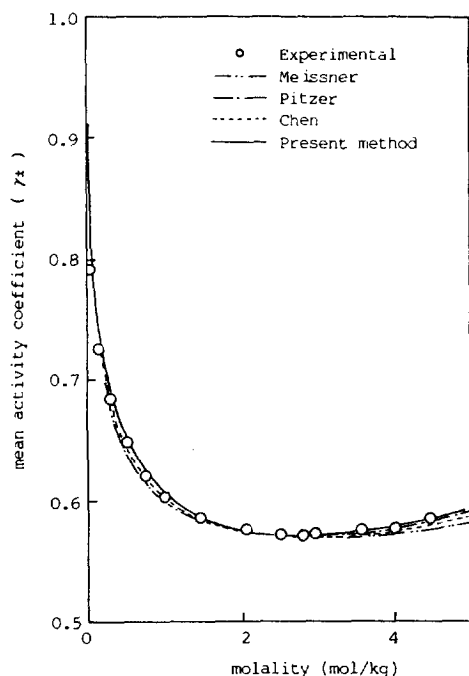


Fig. 8. Comparison present method with various methods for KCl at 25°C.

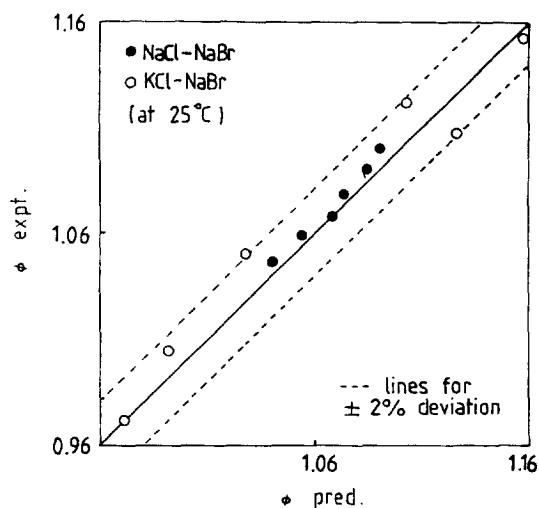


Fig. 9. Experimental versus predicted osmotic coefficients for two ternary systems at 25°C.

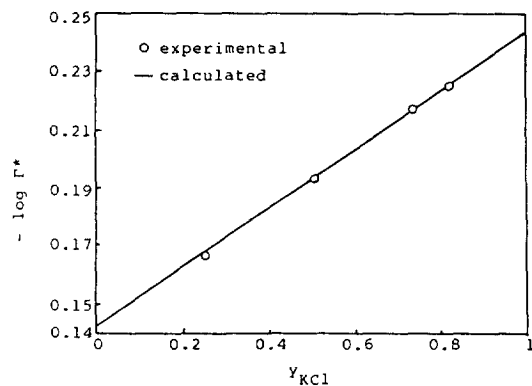


Fig. 10. Experimental and calculated  $\log \Gamma^*$  with  $y_{KCl}$  for NaCl-KCl system at  $\mu=3$ .

단일성분에 대해서 식 (15)로 구한 데이타를 토대로 식 (21)에 넣어 그 성분으로 이루어진 혼합전해질의 활동도를 얻었다. 결과는 모두 삼투계수(osmotic coefficient)  $\phi$ 로 나타내었다.

$$\log a_w = -(M_w \phi m_T)/2303 \quad (23)$$

문헌에서 인용한 혼합전해질 용액의 활동도 계수나 삼투계수의 실험치는 식 (18)과 (23)를 이용하여 간단히 구할 수는 없다. 왜냐하면 대부분의 문헌에는 성분이온의 값으로 나와있는 것이 아니라, 성분전해질의 평균값(mean value)으로 제시되어 있기 때문이다. 따라서 적용가능한 새로운 형태로 식을 전개하여 부록에 정리하였다.

Table 5. Values of overall reduced ionic activity coefficients for NaCl-KCl-water

NaCl-KCl		$\Gamma^*$		
$\mu$	$y_{NaCl}$	25°C	30°C	35°C
1	0.000	0.6058	0.6061	0.6059
	0.500	0.6302	0.6314	0.6303
	1.000	0.6556	0.6576	0.6558
2	0.000	0.5769	0.5784	0.5788
	0.250	0.5997	0.6017	0.6022
	0.500	0.6234	0.6260	0.6265
	0.750	0.6480	0.6513	0.6518
3	1.000	0.6736	0.6776	0.6782
	0.000	0.5707	0.5728	0.5752
	0.167	0.5931	0.5958	0.5981
	0.333	0.6165	0.6198	0.6219
	0.500	0.6408	0.6447	0.6467
	0.667	0.6661	0.6706	0.6724
	0.833	0.6923	0.6976	0.6992
4	1.000	0.7196	0.7256	0.7270
	0.000	0.5782	0.5804	0.5872
	0.125	0.6008	0.6035	0.6098
	0.250	0.6243	0.6275	0.6333

NaCl-KCl		$\Gamma^*$		
$\mu$	$y_{NaCl}$	25°C	30°C	35°C
4	0.375	0.6487	0.6525	0.6576
	0.500	0.6741	0.6785	0.6829
	0.625	0.7005	0.7055	0.7092
	0.750	0.7279	0.7336	0.7364
5	0.875	0.7563	0.7628	0.7647
	1.000	0.7859	0.7932	0.7942
	0.000	0.6007	0.6022	0.6170
	0.100	0.6239	0.6258	0.6396
	0.200	0.6479	0.6502	0.6630
	0.300	0.6729	0.6756	0.6872
	0.400	0.6989	0.7020	0.7123
	0.500	0.7258	0.7295	0.7383
	0.600	0.7538	0.7580	0.7653
	0.700	0.7829	0.7876	0.7932
	0.800	0.8131	0.8184	0.8222
	0.900	0.8444	0.8504	0.8523
	1.000	0.8770	0.8836	0.8834

Table 6. Values of overall reduced ionic activity coefficients for NaCl-KCl-Water

NaCl-NaBr		$\Gamma^*$		
$\mu$	$y_{NaCl}$	25°C	30°C	35°C
1	0.000	0.6854	0.6871	0.6859
	0.500	0.6703	0.6722	0.6707
	1.000	0.6556	0.6576	0.6558
2	0.000	0.7341	0.7407	0.7460
	0.250	0.7185	0.7244	0.7284
	0.500	0.7032	0.7084	0.7112
	0.750	0.6883	0.6928	0.6945
	1.000	0.6736	0.6776	0.6782
3	0.000	0.8196	0.8293	0.8379
	0.167	0.8020	0.8110	0.8183
	0.333	0.7848	0.7932	0.7992
	0.500	0.7680	0.7757	0.7805

NaCl-NaBr		$\Gamma^*$		
$\mu$	$y_{NaCl}$	25°C	30°C	35°C
3	0.667	0.7515	0.7587	0.7622
	0.833	0.7354	0.7420	0.7444
	1.000	0.7196	0.7256	0.7270
4	0.000	0.9404	0.9506	0.9524
	0.125	0.9195	0.9293	0.9310
	0.250	0.8991	0.9085	0.9101
	0.375	0.8792	0.8882	0.8897
	0.500	0.8597	0.8683	0.8697
	0.625	0.8406	0.8489	0.8501
	0.750	0.8220	0.8299	0.8311
	0.875	0.8037	0.8113	0.8124
	1.000	0.7859	0.7932	0.7942

NaCl-KCl-water system에 대해서 이온세기가 3일 때의 KCl 조성에 따른  $\log \Gamma^*$ 를 식 (12)와 (20)을 이용해 Fig. 10에 플로트하였다. 네 개의 점은 문헌에서 구한 실험치이다[18]. Fig. 9와 10을 살펴보았을 때 Patwardhan와 Kumar의 제안식 (20)과 (21)은 혼합전해질 용액의 활동도를 예측하는데 상당히 유용함을 알 수 있으며, 아울러 본 연구에서 제안한 단일전해질의 활동도 예측식 (12), (15) 역시 그 유용성을 평가할 수 있다.

최종적으로 식 (12), (17), 그리고 (20)을 이용해서

NaCl-KCl-water, NaCl-NaBr-water, 그리고 KCl-NaBr-water systems의 활동도 계수를 총괄 환산이온활동도 계수로 계산하여 Table 5-7에 정리하였다. 그리고 Fig. 11에 양이온과 음이온이 공통이온(common ion)인 각각의 경우를 함께 플로트하여 그 경향을 간단히 살펴 보았다.

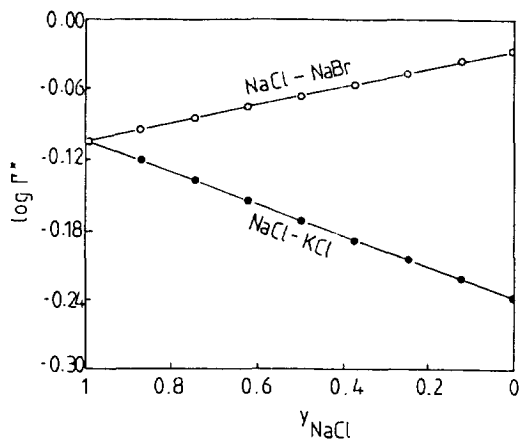
## 5. 결 론

혼합전해질 용액에서의 활동도 계수 예측을 위한 연

Table 7. Values of overall reduced ionic activity coefficients for NaCl-NaBr-Water

KCl-NaBr		$\Gamma^*$		
$\mu$	$y_{KCl}$	25°C	30°C	35°C
1	0.000	0.6854	0.6871	0.6859
	0.500	0.6444	0.6454	0.6447
	1.000	0.6058	0.6061	0.6059
2	0.000	0.7341	0.7407	0.7459
	0.250	0.6912	0.6963	0.7001
	0.500	0.6508	0.6545	0.6571
	0.750	0.6127	0.6153	0.6167
	1.000	0.5769	0.5784	0.5788
3	0.000	0.8196	0.8293	0.8379
	0.167	0.7716	0.7797	0.7870
	0.333	0.7264	0.7331	0.7392
	0.500	0.6839	0.6892	0.6943

KCl-NaBr		$\Gamma^*$		
$\mu$	$y_{KCl}$	25°C	30°C	35°C
3	0.667	0.6439	0.6480	0.6521
	0.833	0.6061	0.6092	0.6125
	1.000	0.5707	0.5728	0.5752
4	0.000	0.9404	0.9506	0.9524
	0.125	0.8849	0.8937	0.8965
	0.250	0.8327	0.8403	0.8439
	0.375	0.7836	0.7900	0.7944
	0.500	0.7374	0.7427	0.7478
	0.625	0.6939	0.6983	0.7040
	0.750	0.6529	0.6566	0.6627
	0.875	0.6144	0.6173	0.6238
	1.000	0.5782	0.5804	0.5872

Fig. 11. Variation of  $\log \Gamma^*$  with various compositions for two ternary systems at  $\mu=4$ .

구 결과 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻었다.

(1) 단일전해질 용액에 대한 정확한 증기압차 측정 장치를 고안 제작하여 실험오차를 줄였고 짧은 시간에 여러 농도의 용액에 대한 신속한 측정이 가능하였다.

(2) 본 연구에서 제안한 예측식이 기존의 모델과 비교하여, 농도 의존항만을 포함한 간단한 식이면서 고 농도 영역에서 더 정확하게 활동도 계수를 예측할 수 있음을 보였다. 따라서 본 연구 결과는 공정 시뮬레이터의 데이터베이스에 직접 활용 가능하며 프로세스 설계 등의 기본 자료를 제공하는데 이용될 수 있다.

(3) 단일전해질 용액에 대한 실험 데이터만으로 별도의 실험이나 매개변수없이 혼합전해질 용액의 성질을 쉽게 예측할 수 있는 방법을 제시하였고, 그 유용성을 평가해 보았다. 한편 혼합전해질 용액에 대한 실험 데이터가 적어 앞으로 이에 대한 계속적인 연구가 요망

된다.

(4) 본 연구에서 제안한 식은 온도를 고려하지 않고 유도한 식이므로 실험 상수의 온도 의존성을 조사해 이를 보완하는 연구가 계속되어야 할 것이다.

## 감 사

본 연구는 1991년도 한국과학재단 기초연구비 지원 (과제번호: 911-1001-008-1)에 의해 이루어진 연구 결과로서 당 재단에 감사드립니다.

## 부 록

하첨자 1로 표시한 용매속에서 2와 3으로 표시한 두 전해질이 용해되었다고 가정하면, 그 전 자유에너지(total free energy)  $G$ 를 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$G/RT = (n_2^* + n_3^*)[A_2 + (A_3 - A_2)y_3] + n_1 G_i^0/RT \quad (A-1)$$

$$\text{여기서, } n_j^* = (n_j/2)[v_j^+(z_j^+)^2 + v_j^-(z_j^-)^2] \\ y_j = \mu_j/\mu = n_j^*/(n_2^* + n_3^*), \quad j=2, 3 \quad (A-2)$$

이고,  $A_j$ 는 용질  $j$ 만의 특성함수,  $n_j$ 와  $y_j$ 는 각각 그 성분의 몰수와 이온세기 분율이라 가정한다. 총 이온세기는

$$\mu = (55.508)(n_2^* + n_3^*)/n_1 \quad (A-3)$$

이라 나타내면

$$\partial \ln \mu / \partial n_1 = (1/\mu)(\partial \mu / \partial n_1) = 1/n_1 \quad (A-4)$$

가 성립하고,  $G = \sum_{j=1}^3 n_j G_i^0$ 이므로

$$(\partial G/RT)/\partial n_1 = \bar{G}_1/RT = \ln a_1 + \bar{G}_1^0/RT$$

로 나타낼 수 있다. 또 식 (A-1), (A-2), (A-3)에서

$$\begin{aligned} (\partial G/RT)/\partial n_1 &= (n_2^* + n_3^*)[\partial A_2/\partial n_1 + (\partial A_3/\partial n_1 \\ &\quad - \partial A_2/\partial n_1)y_3] + \bar{G}_1^0/RT \\ &= -[(n_2^* + n_3^*)/n_1][\partial A_2/\partial \ln \mu + (\partial A_3/\partial \ln \mu \\ &\quad - \partial A_2/\partial \ln \mu)y_3] + \bar{G}_1^0/RT \\ &= -(\mu/55.508)[\partial A_2/\partial \ln \mu + (\partial A_3/\partial \ln \mu \\ &\quad - \partial A_2/\partial \ln \mu)y_3] + \bar{G}_1^0/RT \end{aligned}$$

를 구하여 혼합물의 삼투계수  $\phi_m$ 을 다음과 같이 정의하고 대입하면

$$\left(\sum_{j=2}^3 v_j m_j\right) \phi_m = -55.508 \ln a_1 \quad (A-5)$$

$$\begin{aligned} \phi_m &= (\mu/\sum_{j=2}^3 v_j m_j) [\partial A_2/\partial \ln \mu + (\partial A_3/\partial \ln \mu \\ &\quad - \partial A_2/\partial \ln \mu) y_3] \end{aligned} \quad (A-6)$$

을 얻는다. 용질이 2만 있다면  $y_3=0$ 이고 따라서 식 (A-6)은

$$\partial A_2/\partial \ln \mu = v_2 m_2 \phi_2/\mu$$

가 되며 다음의 관계로부터

$$\mu = 1/2(m_2 z_2^+ z_2^- v_2) \quad (A-6a)$$

$$\partial A_2/\partial \ln \mu = 2 \phi_2/z_2^+ z_2^-$$

이 된다. 용질 3만 있을 때도 유사한 결과를 얻게 되며 결국

$$\partial A_j/\partial \ln \mu = 2 \phi_j/z_j^+ z_j^-, \quad j=2, 3 \quad (A-7)$$

식 (A-6)과 (A-7)로부터

$$\begin{aligned} \phi_m &= (2\mu/\sum_{j=2}^3 v_j m_j) [\phi_2/z_2^+ z_2^- + (\phi_3/z_3^+ z_3^- \\ &\quad - \phi_2/z_2^+ z_2^-) y_3] \end{aligned} \quad (A-8)$$

여기에  $\mu = \mu_2 + \mu_3$ 와  $1/z_j^+ z_j^- = v_j m_j/2\mu_j$ , ( $j=2, 3$ )의 관계를 이용하면, 식 (A-6a)와 (A-8)로부터 다음식을 얻을 수 있다.

$$\phi_m = \frac{\sum_{j=2}^3 v_j m_j \phi_j}{\sum_{j=2}^3 v_j m_j} \quad (A-9)$$

따라서 n 전해질 혼합용액의 일반식도 표시할 수 있다.

$$\phi_m = \frac{\sum_{j=2}^n v_j m_j \phi_j}{\sum_{j=2}^n v_j m_j} \quad (A-10)$$

이런 방법과 유사하게 활동도 계수에 대해서도 정리하면

$$\log \gamma^* = \sum v_j m_j \log \gamma_{\pm, j} / \sum v_j m_j \quad (A-11)$$

를 구할 수 있다. 결국 식 (A-10), (A-11)을 이용해 문헌의 단일성분 평균값을 혼합성질 데이터로 치환했다.

## 사용기호

$a_w$	: activity of water in solution
$a_{12}$	: mean activity of electrolyte 12
$f$	: fugacity of $H_2O(g)$
$m$	: total molalities of electrolyte 12
$m_{12}$	: mean ionic molality of 12 $[=(v_1 v_1 v_2 v_2)^{1/2} m]$
$m_T$	: $\sum m_i$
$M_w$	: molecular weight of water
$p$	: vapor pressure of solution
$p^0$	: vapor pressure of pure water
$r$	: correlation coefficient
$x_i$	: mole fraction of ionic species i on water-free basis $[m_i/m_T]$
$y_j$	: ionic strength fraction of electrolyte J
$z_i$	: charge on ionic species i
$Z$	: compressibility factor

## 그리이스 문자

$\alpha$	: Debye-Hückel constant
$\gamma_{12}$	: mean ionic activity coefficient of 12
$\Gamma$	: reduced ionic activity coefficient
$v_i$	: stoichiometric coefficient of ion i
$v$	: stoichiometric factor of an electrolyte ( $v=v_1+v_2$ )
$\sigma$	: standard deviation
$\phi$	: osmotic coefficient
$\mu$	: ionic strength $[=1/2 \sum m_i z_i^2]$

## 상첨자

*	: overall property
o	: pure property
s	: pure salt property at same $\mu$ as that of mixture

## 하첨자

i, 1, 2, 3, ...	: ion
J, 12, 34, ...	: electrolyte
$\pm$	: mean ionic property

## 계수

b	$= -(1.5/0.5) B'$
c	$= -(2/1) C'$
d	$= -(2.5/1.5) D'$
e	$= -(3/2) E'$

## 참고문헌

1. Harned, H. S. and Owen, B. B.: The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, 3rd ed., Reinhold: New York, N. Y., (1958).
2. Harvie, C. E., Eugster, H. P. and Weare, J. H.: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **46**, 1603(1982).
3. Zemaitis, J. F., Clark, D. M., Rafal, M. and Scrivner, N. C.: Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics, AIChE, New York, 1986.
4. Ghosh, S. and Patwardhan, V. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 79(1990).
5. Card, D. N. and Valleau, J. P.: *J. Chem. Phys.*, **52**, 6232(1970).
6. Pitzer, K. S.: *J. Phys. Chem.*, **77**, 268(1973).
7. Pitzer, K. S. and Mayorga, G.: *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300(1973).
8. Pitzer, K. S. and Kim, J. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5701(1974).
9. Meissner, H. P. and Tester, J. W.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **11**, 128(1972).
10. Kusik, C. L. and Meissner, H. P.: AIChE Symp. Ser., No. 173, 74, 14(1978).
11. Kumar, A. and Patwardhan, V. S.: *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 83(1986).
12. Patwardhan, V. S. and Kumar, A.: *AIChE J.*, **32**, 1419(1986).
13. Chen, C. C., Britt, H. I., Boston, J. F. and Evans, L. B.: *AIChE J.*, **28**, 588(1982).
14. Gokcen, N. A.: Thermodynamics, Techscience, Inc., Calif.(1975).
15. Gokcen, N. A.: Bureau of Mines RI, 8372(1979).
16. Patil, K. R., Pathak, G. and Katti, S. S.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 166(1990).
17. Covington, A. K., Lilley, T. H. and Robinson, R. A.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 2759(1968).
18. Huston, R. and Butler, J. N.: *Analytical Chem.*, **41**, 1695(1969).