

제올라이트 NaA의 삼성분 이온교환평형 예측에 관한 연구

김상원 · 한상섭 · 조찬휘 · 이한주[†]

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 7월 27일 접수, 1994년 1월 6일 채택)

A Study on Prediction of Ternary Ion Exchange Equilibria in Zeolite NaA

Sang Won Kim, Sang Sup Han, Chan Hwi Cho and Hanju Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 27 July 1993; accepted 6 January 1994)

요 약

제올라이트 A를 통한 다성분 이온교환평형의 동태를 알아보고 이성분 실험 데이터로부터 삼성분계의 이온교환평형을 예측하였다. 이를 위해서 Na/Sr, Na/Cs, Sr/Cs, Na/Ca, Na/Mg, Ca/Mg의 이성분계와 Na/Sr/Cs, Na/Ca/Mg의 삼성분계에 대한 이온교환평형 실험을 수행하였으며 최근의 문헌에 실린 몇 가지 이온교환평형 데이터를 이용하였다. 예측방법으로서 비선형회귀법으로 Wilson 활동도 계수식을 적용하기 위한 매개변수를 결정한 후 주어진 한 상의 조성에서 다른 한 상의 조성을 예측하기 위한 연립방정식의 해를 시행착오법으로 구하였다. Na/Sr/Cs의 삼성분계의 이온교환평형에서 Sr 이온이 가장 큰 선택성을 보였으며 이 가운데 Na/Cs 간의 선택도는 Sr 이온의 존재에 영향을 많이 받았다. Na/Ca/Mg 계에서는 Ca 이온이 강한 선택성을 나타내었으며 이성분계에서의 거동과 유사함을 보였다. 예측 결과 15-20%의 상대오차 범위에서 실험치와 일치하였다.

Abstract—A study has been made to predict multicomponent ion exchange equilibria data from the corresponding binary isotherms in zeolite NaA. Na/Sr/Cs and Na/Ca/Mg ternary isotherms are presented, together with isotherms for the six binary systems (Na/Sr, Na/Cs, Sr/Cs, Na/Ca, Na/Mg and Ca/Mg systems). Predictive equations for these ternary systems could be solved iteratively using activity coefficients and thermodynamic equilibrium constants for the binary systems obtained from experimental data. The zeolite phase activity coefficients were obtained from the Wilson model. Na/Sr/Cs ternary system displayed high selectivity for Sr^{2+} ion and the presence of Sr^{2+} ion significantly influenced the relative selectivity of Na/Cs in this ternary system. Na/Ca/Mg ternary system showed high selectivity for Ca^{2+} ion and equilibrium of this system was not significantly affected by the introduction of a third ion. The prediction method was found to be in agreement with experimental data within 15-20% relative error.

1. 서 론

제올라이트는 미세공 결정구조, 선택적 흡착능력, 양이온 교환성 등의 특성이 있기 때문에 흡착제, 촉매, 이온교환제 등으로 활용되고 있다. 이온교환제로의 제

올라이트는 이온교환수지에 비하여 범용적으로 쓰이고 있지는 않으나 열적 안정성과 방사능 에너지에 대한 안정성이 뛰어나며 고유한 선택성과 교환용량으로 그 가능성을 인정받고 있다[1, 2].

현재 상업화된 응용분야로는 원자로 핵폐기물중의

방사성 동위원소의 제거, 폐수중의 암모니아/암모늄 이온의 제거, 세제의 빌더 등이 있으며 특정 중금속의 제거와 비철금속의 정제도 상업화가 진행 중이다[3, 4].

이온교환 공정에서 두 가지 중요한 설계변수는 이온교환평형과 이온교환 속도이다. 이 중 이온교환평형에 대한 연구는 이온교환제의 선택도에 대한 자료를 제공해주는 것으로 1950년대부터 Ames, Barrer, 그리고 Sherry 등에 의해 진행되어 왔으며 주로 이성분 평형에 대한 것이었다[2]. 하지만 실제 공정에서는 이성분 이상의 이온이 개입되어 있는 경우가 많다. 예를 들어 세제의 빌더로 응용될 경우 Ca와 Mg를 모두 교환하는 것이 필요하며 방사성 핵폐기물의 경우에는 Sr, Cs, Co 등을 함께 제거하는 것이 필요하다[5-7].

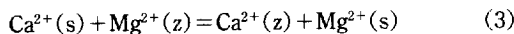
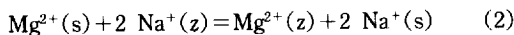
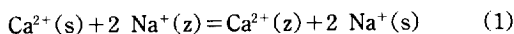
이성분의 이온교환평형 데이터는 비교적 측정이 쉽지만 다성분계의 경우에는 각 성분에 대한 고려인자가 증가하기 때문에 복잡하고 많은 시간을 요한다. 따라서 이성분계의 실험자료로부터 다성분의 이온교환평형을 예측할 수 있는 모델의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 이를 위해서 다성분계로서 Na/Sr/Cs와 Na/Ca/Mg계를 선택해서 제올라이트 A를 이온교환제로 사용한 이온교환평형의 동태를 살펴보고 이성분평형 데이터로부터 삼성분평형을 예측하였다.

2. 이 론

2-1. 삼성분 이온교환평형

삼성분계의 이온교환과정, 예를 들어 Na/Ca/Mg계는 다음과 같은 세 가지 식으로 표현될 수 있다.



위 식에서 다른 두 이온에 대한 한 이온의 선택도는 이성분계와 유사하게 각 이온의 당량분율로 표현된 선택도 계수를 사용해 나타낼 수 있으며[8], 위의 계에서 나머지 두 이온에 대한 Na 이온의 선택도 계수는 다음과 같다.

$$\alpha_{\text{Na}}^{\text{Ca, Mg}} = \frac{\text{Na}_s^2 \text{Ca}_s \text{Mg}_s}{\text{Na}_s^2 \text{Ca}_z \text{Mg}_z} \quad (4)$$

또한, 식 (1)-(3)에 대한 평형상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_a^{\text{Ca}} = \frac{(\text{Ca}_z \text{f}_{\text{Ca}}) (\text{Na}_s \gamma_{\text{Na}})^2}{(\text{Ca}_z \gamma_{\text{Ca}}) (\text{Na}_s \text{f}_{\text{Na}})^2} \quad (5)$$

$$K_a^{\text{Mg}} = \frac{(\text{Mg}_z \text{f}_{\text{Mg}}) (\text{Na}_s \gamma_{\text{Na}})^2}{(\text{Mg}_z \gamma_{\text{Mg}}) (\text{Na}_s \text{f}_{\text{Na}})^2} \quad (6)$$

$$K_a^{\text{Ca}} = \frac{(\text{Mg}_z \gamma_{\text{Mg}}) (\text{Ca}_z \text{f}_{\text{Ca}})}{(\text{Mg}_z \text{f}_{\text{Mg}}) (\text{Ca}_z \gamma_{\text{Ca}})} \quad (7)$$

열역학 평형상수는 선택도 계수나 Kielland quotient가 등온선내의 한 특정점에 대응하는 수치인 것과는 달리 등온선 표면의 총 함량으로 온도에만 의존하는 상수이다. 이온교환 과정의 열역학적 성질을 나타내는 K_a 의 계산에는 용액상과 제올라이트상의 활동도 보정이 중요하며 활동도 계수의 비로 나타낸다. 이 과정에서 용액상의 표준상태는 Henry의 법칙을 따르는 용액상태를, 제올라이트상의 경우에는 무한 희석용액에 접촉하는 균일이온형(homoionic form)의 교환체 상태로 가정한다. 이 중 γ_A 와 γ_B 는 A 이온과 B 이온의 개별활동도 계수로 용액내에서는 양이온이 항상 음이온과 결합한 형태로 존재하기 때문에 직접 구할 수 없다. 따라서 이 활동도 계수의 비는 평균 몰랄 활동도 계수 γ^{\pm} 를 사용하여 다음과 같이 나타낸다.

$$\frac{\phi_B^{Z_B}}{\gamma_A^{Z_A}} = \frac{[\gamma^{\pm}]^{Z_B}}{[\gamma^{\pm}]^{Z_A}} \quad (8)$$

또한 평형상수를 알 경우 다른 열역학적 물성을 계산할 수 있는데, ΔG° 는 다음식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G^{\circ} = - \frac{RT \ln K_a}{Z_a Z_b} \quad (9)$$

몇 가지 용액에서의 활동도계수는 몰농도와 이온강도에 따라 문헌에 제시되어 있으며 Pitzer 등[9]은 이 값을 구하는 일반식과 그에 필요한 매개변수를 제시하였다. 그러나 이러한 자료는 혼합용액에 대한 값이 아니라 순수 용액에서의 활동도 계수이다. Glueckauf[10]은 두 종류의 염이 포함된 혼합 용액에서의 활동도 계수를 구하는 식을 제시한 바 있으며, Townsend 등[11]은 다성분 용액에 대해서 이 이론을 확장하였다.

2-2. 예측 방법

이온교환평형 모델의 평가는 한 상의 조성이 알려져 있을 때 그와 평형에 있는 다른 한 상의 조성을 정확하게 예측하는 것에 관한 것이다.

이성분 데이터로부터 다성분 이온교환평형의 예측은 활동도 계수를 확장해 이용하는 방법과 도식적인 방법 등이 있다[12]. 본 연구에서는 Wilson의 활동도 계수식을 사용하고 비선형연립방정식을 시행착오법으로 계산하는 방법을 사용하였다. Kielland quotient와 평형상수의 관계는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 K_a &= (a_A^{Z_A} a_B^{Z_B}) / (a_B^{Z_A} a_A^{Z_B}) \\
 &= (A_A^{Z_A} f_A^{Z_A} B_B^{Z_B} \gamma_B^{Z_B}) / (B_A^{Z_A} f_B^{Z_A} A_A^{Z_B} \gamma_A^{Z_B}) \\
 &= K_c (f_A^{Z_A} / f_B^{Z_A}) \quad (10)
 \end{aligned}$$

여기서 Kielland quotient(K_c)는 실험적으로 구한 용액상과 제올라이트상의 당량분율과 활동도 계수로부터 구하게 된다.

위식의 활동도 계수항에 Wilson 활동도 계수식을 대입하여 정리하면,

$$\begin{aligned}
 \ln K_c &= \ln K_a - \sum_{k=1}^M w_k \left[\left(1 - \ln \sum_{l=1}^M y_l \Lambda_{kl} \right) \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{n=1}^M \left(\frac{y_{mn} \Lambda_{nk}}{\sum_{l=1}^M y_{ml} \Lambda_{nl}} \right) \right] \quad (11)
 \end{aligned}$$

여기서, M 은 counterion의 수, w_k 는 제올라이트상에서 k 이온의 양론계수, y_{mn} 은 제올라이트상에서의 조성분율이다. 이성분 실험데이터와 (11)식을 사용해 식 (12)의 목적함수를 최소화하는 K_a 와 Wilson 상호매개변수를 비선형회귀법으로 구하게 된다.

$$F = \sum_{i=1}^Q \left(\frac{K_{a,i}^{exp} - K_{a,i}^{fit}}{K_{a,i}^{exp}} \right)^2 \quad (12)$$

일반적으로 목적함수를 최소화하는 K_a 와 Λ 값은 하나의 set 뿐이며, 이 때 결정된 이성분에 대한 값을 삼성분에 확장한 Wilson 식에 대입하여 제올라이트상의 활동도 계수를 구한 후 식 (5)-(7)과 제올라이트상에서의 각 이온의 분율의 합이 1임을 이용하면 주어진 용액상의 조성에서 제올라이트상의 조성을 구할 수 있다.

3. 실험

3-1. 사용물질 및 실험장치

본 실험에 사용한 Na type의 제올라이트 A는 Zeobuilder사의 4A(Lot No. 8908)이다. Na type의 제올라이트의 경우 실험전 0.1 N NaCl 용액으로 5시간동안 접촉시켜 제올라이트 양이온을 Na 형태로 확실하게 하였으며 탈이온수로 세척한 후 110°C에서 12시간 건조한 후 사용하였다. Ca형과 Sr형의 제올라이트는 NaA를 0.1 N CaCl₂ 용액과 SrCl₂ 용액으로 5일간 이온교환시켜서 사용하였으며, 이온교환 후 용액을 분석해 본 결과 이온교환율은 각각 95%, 97%이었다. 본 실험에서는 하나의 이온교환평형점을 찾기 위해서 등온, 등노르말의 조건에서 500 mL polyethylene 병내에서 용액과 제올라이트를 일정시간 접촉시켰다. 온도조절기로 항온조

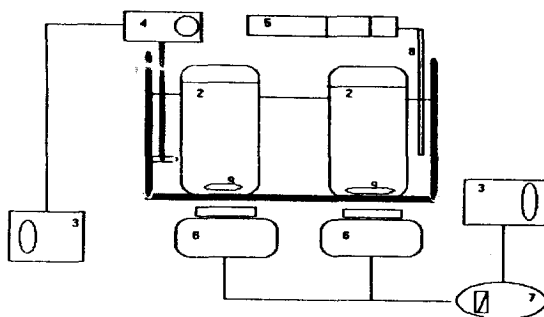


Fig. 1. Schematic diagram of ion exchange equilibrium experiment system.

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. Water bath | controller |
| 2. Polyethylene bottle | 6. Stirrer |
| 3. Speed controller | 7. A/D converter |
| 4. Mechanical agitator | 8. Thermocouple |
| 5. Temperature | 9. Magnetic spinbar |

내에서 온도를 일정하게 유지시키면서 용액조성이 다른 (총 노르말 농도는 일정) 5-6개의 혼합용액을 교반시켰으며, 교반속도를 일정하게 유지하기 위해 전압조절기를 사용하여 사용전압을 조절하였다. 본 실험에서 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다.

3-2. 실험방법

PE 병내에 조성을 알고 있는 총 노르말농도 0.1 N 용액 100 mL와 제올라이트 500 g을 넣고 일정온도(298 K)에서 3-4일간 교반시키며 접촉시켰다. 평형에 이르는 시간은 본 실험전 교반시간을 달리하는 예비실험을 통하여 택하였다. Sr/Cs계, Ca/Mg계에서는 각각 Sr-A, Ca-A type의 제올라이트를 이용하였으며 그 외의 계에서는 Na-A type의 제올라이트를 사용하였다. 이온교환반응 후에 하루정도 방치해서 고상과 액상을 분리하고 원심분리기를 이용하여 액상을 2차분리한 후 분석하여 이온교환 전후의 농도차를 계산해 이온교환량을 산출하였다. 이 때 분석에는 원자흡광 광도계(Perkin-Elmer 1100 B)와 이온 크로마토그래피(DiONEX 2002i/sp)를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. Na/Sr/Cs계의 이온교환평형

Fig. 2는 Na/Sr/Cs 삼성분계에 대한 평형에서의 용액상의 조성과 그에 대응되는 제올라이트상의 조성이다. 이에 대한 정성적 평가는 이성분계와 유사한 개념으로 선택도 계수(separation factor)를 써서 Table 1에 나

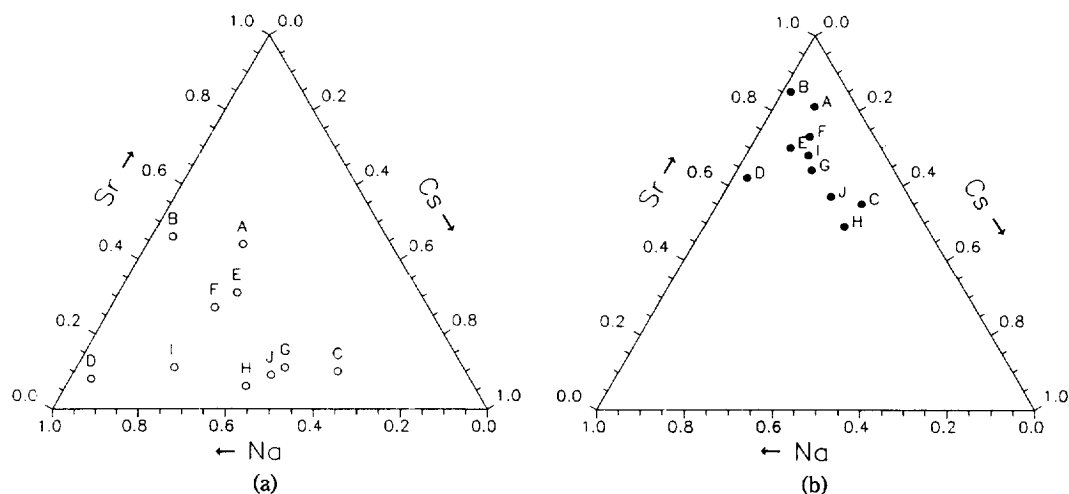


Fig. 2. Experimental points for the Na/Sr/Cs-A exchange at 0.1 N and 298 K; (a) solution phase, (b) zeolite phase.

Table 1. Separation factors for the Na/Sr/Cs-A ternary system

	Na Sr,Cs α	Sr Na,Cs α	Cs Na,Sr α
A	0.01	25.34	0.38
B	0.11	23.60	0.37
C	0.06	135.90	0.13
D	0.03	217.02	0.14
E	0.32	31.01	0.10
F	0.07	45.10	0.34
G	0.08	155.20	0.08
H	0.02	205.91	0.20
I	0.02	209.13	0.27
J	0.05	184.52	0.12

타내었다. 비슷한 Cs_s 의 영역에서(예를 들어, point B와 D) Na_s 가 증가할수록 Sr 이온에 대한 선택도가 증가하였으며, 비슷한 Sr_s 에서(point C와 I) Na_s 가 증가할수록 Cs 이온의 선택도가 증가하였다.

Fig. 3에서는 삼성분 평형 데이터에서 이성분 등온곡선을 유도한 결과이다. 이 과정에서는 세 가지 이온중 하나의 이온을 무시한채로 두 이온만을 이용해 두 이온의 합이 1이 되도록 표준화하였다. 선택성이 강한 Sr 이온의 경우가 이성분 실험에서 구한 등온선에 접근함을 알 수 있으며 Cs 이온의 경우 비교적 큰 편차를 나타내었다.

4-2. Na/Ca/Mg계의 이온교환평형

Fig. 4는 Na/Ca/Mg의 삼성분계에 대한 평형에서의 용액상과 제올라이트상의 당량분율이다. 이에 대한 선

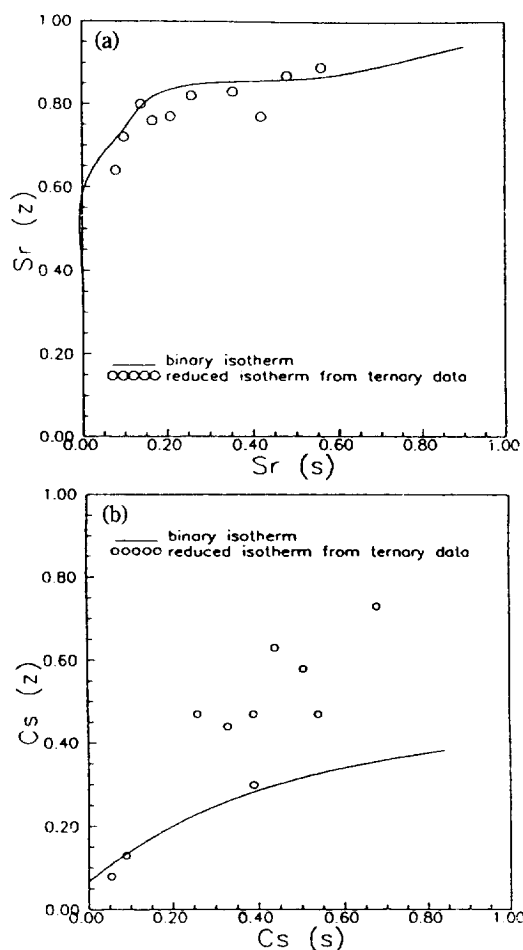


Fig. 3. Plots of (a) Sr_s vs Sr_s and (b) Cs_s vs Cs_s , data from the ternary data in Fig. 2.

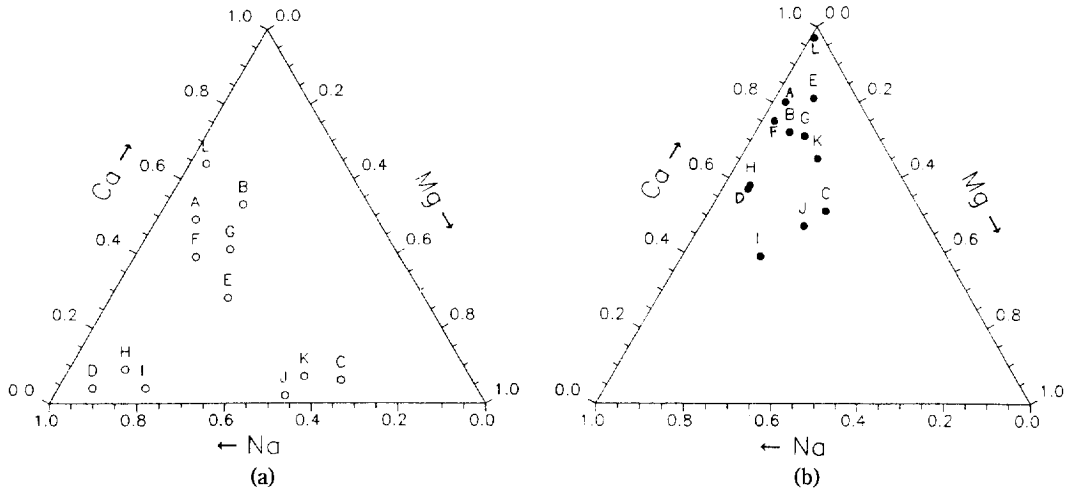


Fig. 4. Experimental points for the Na/Ca/Mg-A exchange at 0.1 N and 298 K; (a) solution phase, (b) zeolite phase.

Table 2. Separation factors for the Na/Ca/Mg-A ternary system

	Na CaMg α	Ca NaMg α	Mg NaCa α
A	0.30	19.76	0.17
B	0.79	6.02	0.21
C	0.15	233.52	0.03
D	0.02	643.91	0.09
E	0.05	113.05	0.17
F	0.53	36.92	0.05
G	0.20	11.70	0.42
H	0.07	195.04	0.07
I	0.04	186.71	0.15
J	0.04	1892.43	0.01
K	0.07	588.90	0.03
L	0.01	147.02	0.66

택도를 Table 2에 나타내었다. 대체적으로 이성분 이온교환에서 예측되는 거동이 삼성분평형에서도 적용됨을 알 수 있다. Na_s 가 증가할수록 일반적으로 Mg나 Ca 이온의 선택성이 증가한다. 또한 비슷한 Na_s (point F, E, J)에서는 Mg가 증가할수록 Ca 이온의 선택성이 증가한다. Fig. 5는 삼성분 이온교환평형에서 유도된 이성분 이온교환 등온선이며, Na/Sr/Cs계에 비해 편차가 크지 않음을 알 수 있다.

4-3. 이성분 데이터로부터 삼성분 이온교환평형의 예측

Na/Sr/Cs계와 Na/Ca/Mg계에 대하여 식 (11)과 (12)를 사용해 비선형회귀법으로 구한 K_d 와 Λ 값을 Table 3에 나타내었다. 이 때 IMSL의 MATH/LIBRARY중

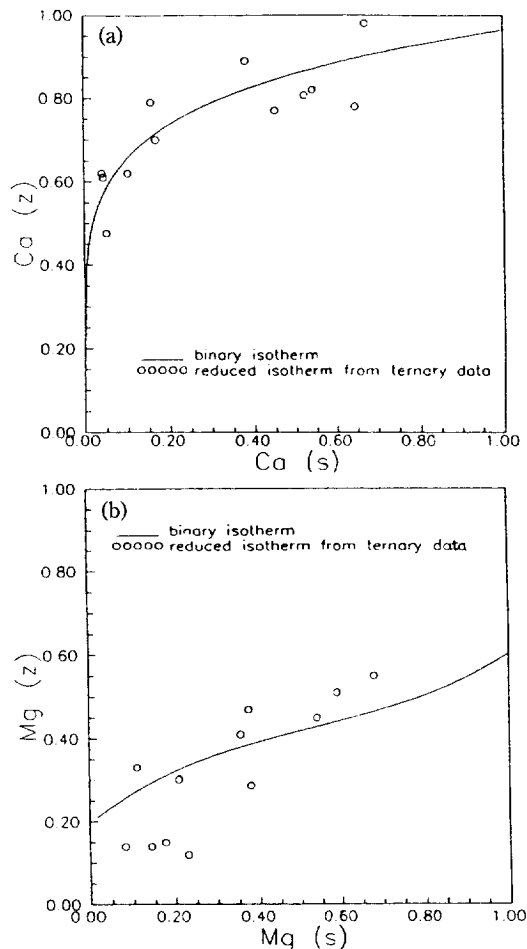


Fig. 5. Plots of (a) Ca_s vs Ca_s and (b) Mg_s vs Mg_s data from the ternary data in Fig. 4.

Table 3. Equilibrium constant, ΔG° , and Wilson interaction parameters obtained by regression

	Na(1)/Sr(2)/Cs(3) system (298 K, $T_N=0.1$)	Na(1)/Ca(2)/Mg(3) system (298 K, $T_N=0.1$)
$\ln K_{a12}$	4.92	3.40
$\ln K_{a13}$	-1.32	-0.48
$\ln K_{a23}$	-7.56	-6.63
ΔG°_{12}	-1456(cal/g eq.)	-1007(cal/g eq.)
ΔG°_{13}	392(cal/g eq.)	143(cal/g eq.)
ΔG°_{23}	2238(cal/g eq.)	981(cal/g eq.)
Λ_{12}	0.23	1.72
Λ_{21}	4.31	1.34
Λ_{13}	1.56	3.25
Λ_{31}	2.27	3.76
Λ_{23}	0.52	5.39
Λ_{32}	1.93	0.56

Levenberg-Marquardt 알고리즘을 이용한 ZXSSQ routine을 사용하였다[14]. K_a 의 초기값으로는 Gains-Thomas 법으로 구한 값을 사용하였다. ΔG° 값은 식 (9)로부터 구하였으며, 하첨자 1, 2, 3은 각각 Na, Sr(혹은 Ca), Cs(혹은 Mg)을 나타낸다. 본 연구에서 계산된 ΔG° 값이 문헌[1, 4, 8] 등에서 발표된 값과 상당한 차이를 보이고 있는데 이는 교환제의 구조파괴 등에 의한 히드로늄이온(hydronium ion)의 교환에 의한 영향보다 제조사가 달라 제올라이트 NaA의 제조방식의 차이로 이온교환평형 경로가 변화하기 때문인 것으로 사료된다. 한편 본 연구의 분석법에서 제올라이트상에 대해 직접 분석하지 않고 용액상의 농도를 측정하여 제올라이트상의 조성을 결정하였기 때문에 이온교환평형 데이터가 다소 차이를 보임으로써 어느정도 영향을 주었을 것으로 사료된다.

Table 4. Experimental and predicted data for the system Na/Sr/Cs-A at $T_N=0.1$ and 298 K

	Initial fraction(sol.)			Equilibrium fraction(sol.)			Equilibrium fraction(zeolite)			Predicted fraction(zeolite)		
	Na _s	Sr _s	Cs _s	Na _s	Sr _s	Cs _s	Na _e	Sr _e	Cs _e	Na _e	Sr _e	Cs _e
A	0.05	0.70	0.25	0.34	0.44	0.22	0.10	0.81	0.09	0.08	0.85	0.07
B	0.25	0.70	0.05	0.49	0.46	0.05	0.13	0.85	0.02	0.14	0.85	0.01
C	0.05	0.25	0.70	0.29	0.10	0.61	0.12	0.55	0.33	0.15	0.58	0.27
D	0.70	0.25	0.05	0.87	0.08	0.05	0.35	0.62	0.03	0.30	0.68	0.02
E	0.20	0.50	0.30	0.42	0.31	0.27	0.21	0.70	0.09	0.16	0.78	0.06
F	0.30	0.50	0.20	0.49	0.27	0.24	0.15	0.73	0.12	0.16	0.74	0.10
G	0.20	0.30	0.50	0.41	0.11	0.48	0.19	0.64	0.17	0.19	0.69	0.12
H	0.50	0.20	0.30	0.52	0.06	0.41	0.19	0.49	0.32	0.23	0.52	0.25
I	0.50	0.30	0.20	0.66	0.11	0.23	0.17	0.68	0.15	0.22	0.67	0.11
J	0.30	0.20	0.50	0.45	0.09	0.46	0.18	0.57	0.25	0.15	0.62	0.23

Table 5. Experimental and predicted data for the system Na/Ca/Mg-A at $T_N=0.1$ and 298 K

	Initial fraction(sol.)			Equilibrium fraction(sol.)			Equilibrium fraction(zeolite)			Predicted fraction(zeolite)		
	Na _s	Ca _s	Mg _s	Na _s	Ca _s	Mg _s	Na _e	Ca _e	Mg _e	Na _e	Ca _e	Mg _e
A	0.20	0.70	0.10	0.42	0.49	0.09	0.17	0.80	0.03	0.16	0.80	0.04
B	0.10	0.70	0.20	0.29	0.53	0.18	0.20	0.72	0.08	0.16	0.75	0.09
C	0.10	0.20	0.70	0.30	0.06	0.64	0.22	0.51	0.27	0.19	0.56	0.25
D	0.70	0.20	0.10	0.88	0.04	0.08	0.37	0.57	0.06	0.38	0.52	0.10
E	0.20	0.50	0.30	0.45	0.28	0.27	0.10	0.81	0.09	0.15	0.75	0.10
F	0.25	0.60	0.15	0.47	0.39	0.14	0.22	0.75	0.03	0.16	0.80	0.04
G	0.15	0.60	0.25	0.38	0.41	0.21	0.17	0.71	0.12	0.13	0.70	0.11
H	0.60	0.25	0.15	0.78	0.09	0.13	0.36	0.58	0.06	0.33	0.60	0.07
I	0.60	0.15	0.25	0.76	0.04	0.20	0.43	0.39	0.18	0.37	0.45	0.18
J	0.25	0.15	0.60	0.45	0.02	0.53	0.29	0.47	0.24	0.32	0.40	0.28
K	0.15	0.25	0.60	0.38	0.07	0.55	0.17	0.65	0.18	0.21	0.60	0.19
L	0.05	0.90	0.05	0.32	0.64	0.04	0.02	0.97	0.01	0.05	0.92	0.03

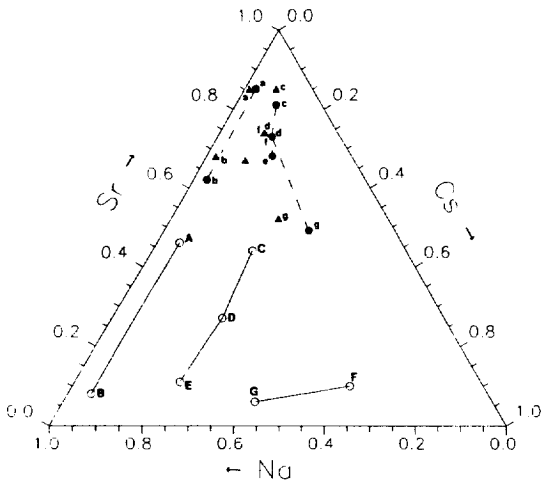


Fig. 6. Ternary experimental and predicted points for the system Na/Sr/Cs-A.

[characters indicate corresponding points in solution(○), zeolite phase(●) at equilibrium and predicted zeolite phase(▲)].

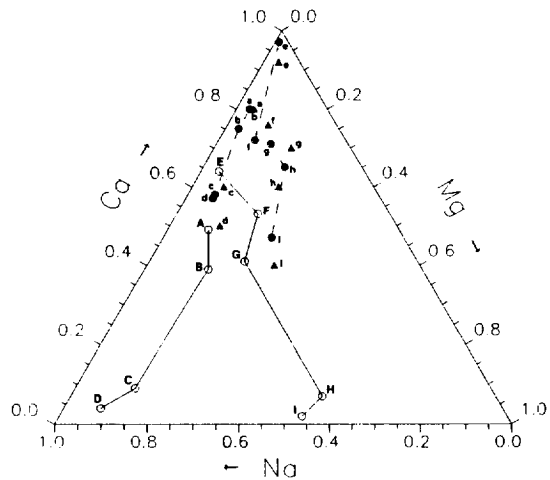


Fig. 7. Ternary experimental and predicted points for the system Na/Ca/Mg-A.

[characters indicate corresponding points in solution(○), zeolite phase(●) at equilibrium and predicted zeolite phase(▲)].

Table 6. Experimental and predicted data for the system Na/Ca/Mg-A at $T_N=0.05$ and 338 K(Rees, 1980[15])

Na(1)/Ca(2)/Mg(3) system									
$\ln K_d$			Λ value						
$\ln K_{d12}=4.31$			$\Lambda_{12}=2.50$		$\Lambda_{21}=1.17$				
$\ln K_{d13}=-0.41$			$\Lambda_{13}=12.7$		$\Lambda_{31}=5.25$				
$\ln K_{d23}=-4.95$			$\Lambda_{23}=6.01$		$\Lambda_{32}=0.75$				
Equilibrium fraction(sol.)			Equilibrium fraction(zeolite)			Predicted fraction(zeolite)			
	Na _s	Ca _s	Mg _s	Na _z	Ca _z	Mg _z	Na _z	Ca _z	Mg _z
A	0.87	0.02	0.11	0.39	0.35	0.26	0.43	0.36	0.21
B	0.82	0.03	0.15	0.32	0.40	0.28	0.40	0.41	0.19
C	0.77	0.04	0.19	0.30	0.43	0.27	0.36	0.44	0.20
D	0.73	0.04	0.23	0.25	0.50	0.25	0.30	0.49	0.21
E	0.66	0.05	0.29	0.21	0.55	0.24	0.26	0.50	0.24
F	0.57	0.08	0.35	0.16	0.65	0.19	0.23	0.56	0.21
G	0.48	0.11	0.41	0.13	0.74	0.13	0.17	0.67	0.16
H	0.26	0.28	0.46	0.05	0.90	0.05	0.08	0.85	0.07
I	0.12	0.37	0.51	0.03	0.92	0.05	0.04	0.89	0.07

앞의 두 계에 대해 평형상태의 용액상의 당량분율이 주어질 경우 식 (5)-(7)을 연립해 제올라이트상의 당량분율을 예측한 결과를 Table 4와 5에 나타내었으며 삼각선도를 통해 Fig. 6-7에 표시하였다. 이 때 식 (5)-(7)을 $f(x)=0$ 의 음함수로 바꾸어 IMSL의 DNEQNF routine을 사용했다[14]. 실험치와 예측치의 상대오차는 평균적으로 15% 내외였으며 Na/Sr/Cs계의 경우에 비해 Na/Ca/Mg계의 경우가 오차가 더 적었다.

이것은 Rees와 Barri[15]가 지정한 바와 같이 Na/Ca/Mg계가 이성분계를 통해 예측되는 결과에 크게 벗어나지 않는 이유때문인 것으로 사료된다.

Table 6-8에서는 최근의 문헌[8, 15, 16]에 실린 제올라이트의 이성분, 삼성분 이온교환평형 데이터로 앞의 방법을 평가해 본 것이다. 이 과정에서 평형상수와 Wilson parameter를 구하기 위해서 동일한 논문문의 이성분이온 교환 등온선과 Kielland plot, 그리고 Pitzer의 용액상의

Table 7. Experimental and predicted data for the system Na/Ca/Mg-A at 298 K(Townsend, 1985[8])

Na(1)/Ca(2)/Mg(3) system										
ln K_a					Λ value					
ln K_{a12} =4.35					Λ_{12} =1.72 Λ_{21} =1.34					
ln K_{a13} =-0.31					Λ_{13} =3.25 Λ_{31} =3.76					
ln K_{a23} =-4.80					Λ_{23} =4.39 Λ_{32} =1.56					
	T_N	Equilibrium fraction(sol.)			Equilibrium fraction(zeolite)			Predicted fraction(zeolite)		
		Na_e	Ca_e	Mg_e	Na_e	Ca_e	Mg_e	Na_e	Ca_e	Mg_e
A	0.4	0.51	0.24	0.26	0.29	0.63	0.09	0.25	0.60	0.15
B	0.4	0.50	0.09	0.41	0.37	0.42	0.21	0.29	0.46	0.25
C	0.4	0.51	0.01	0.48	0.52	0.07	0.41	0.54	0.09	0.37
D	0.4	0.82	0.08	0.10	0.45	0.42	0.13	0.42	0.47	0.11
E	0.4	0.04	0.47	0.49	0.05	0.90	0.06	0.05	0.86	0.09
F	0.4	0.04	0.07	0.89	0.10	0.74	0.16	0.14	0.67	0.19
G	0.02	0.62	0.06	0.33	0.22	0.54	0.24	0.30	0.47	0.23
H	0.02	0.48	0.009	0.51	0.30	0.25	0.45	0.38	0.25	0.37
I	0.02	0.94	0.008	0.05	0.43	0.31	0.26	0.56	0.30	0.14
J	0.02	0.87	0.007	0.12	0.43	0.17	0.40	0.54	0.22	0.24

Table 8. Experimental and predicted data for the system Na/Cd/K-X at T_N =0.1 and 298 K(Townsend, 1988[16])

Na(1)/Cd(2)/K(3) system									
ln K_a					Λ value				
ln K_{a12} =4.61					Λ_{12} =1.56 Λ_{21} =1.80				
ln K_{a13} =-0.08					Λ_{13} =3.15 Λ_{31} =1.05				
ln K_{a23} =4.57					Λ_{23} =8.50 Λ_{32} =0.10				
	Equilibrium fraction(sol.)			Equilibrium fraction(zeolite)			Predicted fraction(zeolite)		
	Na_e	Cd_e	K_e	Na_e	Cd_e	K_e	Na_e	Cd_e	K_e
A	0.65	0.04	0.34	0.21	0.53	0.27	0.22	0.58	0.20
B	0.96	0.001	0.04	0.60	0.32	0.08	0.63	0.25	0.12
C	0.08	0.001	0.92	0.11	0.29	0.60	0.13	0.23	0.64
D	0.55	0.18	0.27	0.11	0.75	0.14	0.15	0.70	0.15
E	0.07	0.06	0.87	0.04	0.63	0.33	0.03	0.69	0.28
F	0.44	0.001	0.56	0.22	0.41	0.37	0.40	0.17	0.43
G	0.65	0.06	0.29	0.15	0.65	0.20	0.20	0.63	0.17
H	0.83	0.08	0.09	0.18	0.73	0.09	0.23	0.67	0.10
I	0.57	0.001	0.43	0.55	0.05	0.40	0.56	0.03	0.41
J	0.84	0.14	0.02	0.23	0.74	0.03	0.22	0.74	0.04
K	0.16	0.20	0.64	0.04	0.70	0.26	0.06	0.75	0.19
L	0.74	0.19	0.07	0.10	0.85	0.14	0.16	0.76	0.07
M	0.25	0.37	0.38	0.05	0.83	0.12	0.05	0.79	0.16

이온에 대한 활동도 계수식을 사용하였다. 문헌에 나타난 실험치와 이 방법으로 예측한 조성과의 상대오차는 15-20% 정도이었다. 이 중에서 Na/K/Cd-(zeolite X) 계[16]에 대한 오차가 비교적 컸으며 이는 $CdCl_2$ 가 용액상에서 매우 비이상적 거동을 하고 있는 것으로 알려져 있는 것에 비해 그에 대한 보정이 불충분한 것이

하나의 요인으로 작용한 것으로 사료된다.

5. 결 론

Na/Sr/Cs계와 Na/Ca/Mg계에 대한 제올라이트 A의 이성분 및 삼성분 이온교환평형 실험을 수행하여 이성분

데이터로부터 삼성분의 평형을 예측한 결과는 다음과 같다.

(1) Na/Sr/Cs-A계의 삼성분 이온교환평형은 Sr 이온에 강한 선택성을 보였으며 이 가운데 Na/Cs간의 선택도는 Sr 이온의 존재에 영향을 많이 받았다.

(2) Na/Ca/Mg-A계의 삼성분 이온교환평형은 Ca 이온에 강한 선택성을 보였으며 이성분 이온교환평형에서 나타난 거동과 비교적 유사함을 나타내었다.

(3) 실험치와 계산치를 이용한 비선형회귀법으로 이성분계에 대한 ΔG° 값과 Wilson interaction parameter를 구하였으며 Na/Sr, Na/Cs, Sr/Cs, Na/Ca, Na/Mg, Ca/Mg계에 대한 ΔG° 값은 각각 -1456, 392, 2238, -1007, 143, 981(cal/g·equ.)이었다.

(4) 본 실험 데이터와 문헌상의 제올라이트 A와 X에 대한 실험 데이터로 이성분계의 열역학 평형상수와 Wilson 활동도 계수식을 이용하여 이성분 데이터로부터 삼성분 이온교환평형을 15-20%의 상대오차내에서 예측할 수 있었다.

사용기호

A_s, B_s : equivalent fraction of cation A and B in the solution phase
 A_z, B_z : equivalent fraction of cation A and B in the zeolite phase
 a_A, a_B : activity of ion A and B
 F : object function
 f_A, f_B : activity coefficients of ion A and B in the zeolite phase
 ΔG° : Gibbs free energy [cal/g·equ.]
 K_a : equilibrium constant
 K_c : Kielland quotient
 R : gas constant [cal/K·mol]
 T : temperature of ion exchange system [K]
 T_N : total normality [N]
 y_{mi} : fraction of i in the zeolite phase
 Z_a^+, Z_b^+ : charge of the exchange cation A and B

그리스 문자

α : separation factor
 γ_A, γ_B : activity coefficient of A and B ion in the solution phase
 γ^\pm : mean molal activity coefficient
 Λ_{ij} : Wilson interaction parameter

참고문헌

1. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, 529(1974).
2. Sherman, J. D.: "Zeolite Science and Technology", NATO ASI series E, 583(1984).
3. Semmens, J. D. and Ross, R. J.: "Proceedings of the International Conference on Zeolite", 823(1980).
4. Wiers, H. H. et al.: *Envir. Sci. Tech.*, **16**, 617(1982).
5. Barrer, R. M.: *J. Chem. Soc.*, **37**, 2342(1950).
6. Sherry, H. S.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1158(1966).
7. 문세권 : "제올라이트 NaA 결정에서의 이온교환속도에 관한 연구", 연세대 박사학위논문(1988).
8. Franklin, K. R. and Townsend, R. P.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 1071(1985).
9. Pitzer, K. S. and Mayorga, G.: *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300(1973).
10. Glueckauf, E.: *Nature*, **163**, 414(1949).
11. Fletcher, P. and Townsend, R. P.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 2077(1981).
12. Franklin, R. P. and Townsend, R. P.: *Zeolites*, **8**, 367(1988).
13. Barrer, R. M. et al.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **69**, 1669(1973).
14. IMSL MATH/LIBRARY, FORTRAN Subroutine for Mathematical Applications Version 1.1-User's Manual, IMSL Inc.(1989).
15. Barri, S. A. I. and Rees, L. V. C.: *J. of Chromatography*, **201**, 21(1980).
16. Franklin, K. R. and Townsend, R. P.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**(3), 687(1988).