

질량작용법칙과 표면착화모델을 이용한 이온교환 모델링

안현경 · 김상대 · 이인형*

Ion Exchange Modeling with Mass Action Law and Surface Complexation Models

Hyun Kyoung Ahn, Sang Dae Kim and In Hyoung Rhee*

요약 다성분 양이온 교환을 위한 평형과 동역학 데이터는 질량 작용 법칙과 표면 착화 모델을 이용하여 수행 및 평가하였다. 양이온 흡착의 평형과 칼럼 실험은 양이온 교환 합성 수지 IRN 77로 H^+ , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 이용하여 2, 3, 4, 5 성분 양이온 교환을 수행하였다. 질량 작용 법칙과 표면 착화 모델은 이온 선택도와 경쟁적 양이온 교환을 조사하기 위하여 데이터에 대해 시험하였다. 표면 착화 모델은 질량 작용 모델보다 평형과 동역학 실험 데이터를 정확히 예측하였다.

Abstract A large equilibrium and kinetic data set for multi-component cation exchanges was obtained and tested with mass action law and surface complexation model. The systematic batch equilibrium and column experiments of cation adsorption were conducted for binary, ternary, quaternary, and quinary cation exchanges involving H^+ , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , and Mg^{2+} on a strongly acidic cation exchange resin IRN 77. The mass action law and surface complexation model were tested against both data set to investigate the consistency of ion selectivity and their predictability for competitive cation exchanges. Surface complexation model provided more accurate predictions for both equilibrium and kinetic experimental data than mass action model.

Key Words : Cation Exchange, Column and equilibrium ion Exchange, Mass action law, Surface complexation model

1. 서 론

토양을 이용한 이온교환 연구가 시작된 이후, 이온 교환 매체로는 셀룰로오스, 울, 단백질, 활성탄, 석탄, 금속산화물 등이 사용되었으나, 현재 유기이온교환 수지가 가장 널리 이용되고 있다. 재사용 측면에서 이온교환수지는 경제성이 높은 공정이며, 수중의 이온성 물질을 제거하는 가장 신뢰성 있는 단위공정이므로 용수 및 폐수처리에 광범위하게 사용되고 있다 [1-3].

이온교환은 액체상 이온과 고체상 이온이 수지의 전하자리에 대한 정전기력 인력 및 선택적 화학반응을 통해 위치를 서로 교환하는 단위공정이다. 이온교환은 이온교환체의 전하분포가 균일하지 않고, 수반되는 물리화학적 공정이 복잡하기 때문에 잘 이해되지 않고 있고 이온교환 모델링에서 명확하게 고려되지 않은 복잡한 현상이 수반된다. 따라서 다양한 조건에서 이온교환을

해석하고 예측할 수 있는 일반적인 모델은 현재 존재하지 않는다.

본 연구는 다양한 조건에서 이온교환을 해석하고 예측할 수 있는 일반적인 모델 수립을 위해 2, 3, 4, 5 성분 분에 대해 질량작용법칙과 전기이중층이론을 조합한 표면착화모델과 질량작용법칙을 이용한 모델을 수행하는데 있다[4, 5].

2. 이 론

2.1 질량작용법칙

양이온 교환의 질량모델에서 고체상 활동도 계수는 몰농도, 몰분율, 당량분율로 나타내며, 고체상에 있는 양이온들은 이상적인 거동을 하는 것으로 간주하며 따라서 흡착된 이온들의 활동도 계수는 고려하지 않는다. 표 1은 표면전하가 -1인 이온교환체를 이용한 Na^+ 와 Zn^{2+} 의 2성분 양이온교환에 대한 가장 일반적인 질량작용 모델식을 요약하였다. Na-Zn 교환의 화학양론계수는 Kerr, Vanselow, Gaines-Thomas 모델에 대해 동일하면, Gapon 및 Langmuir-type 모델식에서는 다르다.

*순천향대학교 신소재화학공학부
Tel: 041-530-1506

표 1. 일반적인 질량작용식

| 모델 | 반응 ¹⁾ | 총 교환반응 | 질량작용식 ²⁾ | 수지농도 |
|---------------|--|--|---|----------------|
| Kerr | $Zn^{2+} + 2P^- = ZnP_2; k_{ZnP_2}$ $Na^+ + P^- = NaP; k_{NaP}$ | $Zn^{2+} + 2NaP = ZnP_2 + 2Na^+; k_K$ | $k_K = \frac{\{Na^+\}^2 qZn}{qNa^2 \{Zn^{2+}\}}$ | mol/L |
| Vanselow | $Zn^{2+} + 2P^- = ZnP_2; k_{ZnP_2}$ $Na^+ + P^- = NaP; k_{NaP}$ | $Zn^{2+} + 2NaP = ZnP_2 + 2Na^+; k_V$ | $k_V = \frac{\{Na^+\}^2 X_{ZnP_2}}{\{Zn^{2+}\} X_{NaP}^2}$ | mole fraction |
| Gaines-Thomas | $Zn^{2+} + 2P^- = ZnP_2; k_{ZnP_2}$ $Na^+ + P^- = NaP; k_{NaP}$ | $Zn^{2+} + 2NaP = ZnP_2 + 2Na^+; k_{GT}$ | $k_{GT} = \frac{\{Na^+\}^2 E_{ZnP_2}}{\{Zn^{2+}\} E_{NaP}^2}$ | equiv fraction |
| Langmuir-type | $Zn^{2+} + 2P^- = ZnP; k_{ZnP}$ $(\{P^-\} = \{P^-\}/2) Na^+ + P^- = NaP; k_{NaP}$ | $Zn^{2+} + NaP = ZnP + Na^+; k_L$ | $k_L = \frac{\{Na^+\} \{ZnP\}}{\{Zn^{2+}\} \{NaP\}}$ | mol/L |
| Gapon | $0.5Zn^{2+} + 2P^- = Zn_{0.5}P; k_{Zn_{0.5}P}$ $(\{ZnP_2\} = \{Zn_{0.5}P\}/2)$ $Na^+ + P^- = NaP; k_{NaP}$ | $1/2Zn^{2+} + NaP = Zn_{1/2}P + Na^+; k_G$ | $k_{GT} = \frac{\{Na^+\} E_{Zn_{0.5}P}}{\{Zn^{2+}\}^{0.5} E_{NaP}}$ | equiv fraction |

¹⁾P = a site with a unit negative charge.

²⁾{ }와 [] = 활동도와 몰농도.

qZn = 흡착된 Zn 농도 = $k_{ZnP_2} \{Zn^{2+}\} \{P^-\}^2$

qNa = 흡착된 Na 농도 = $k_{NaP} \{Na^+\} \{P^-\}$

X와 E = 흡착된 화학종의 몰분율과 당량분율

$k_K, k_V, k_{GT}, k_G, k_L$ = Kerr, Vanselow, Gaines-Thomas, Gapon, Langmuir-type 이온교환 선택도 계수.

2.2 표면 착화 모델

그림 1-4는 표면 착화모델의 이론을 도식화 한 것이다.

그림 1은 Constance capacitance model의 개략도로서 전기 이중층의 포텐셜 변화는 표면에서 거리가 멀어질수록 일정하게 감소하는 것을 볼 수 있다.

그림 2는 Gouy-Chapman diffuse layer model의 개략도이다[6, 7]. 표면 전하를 갖는 표면과 접촉하는 용액은 그 표면 근처에서 전하밀도가 벌크의 전하밀도와 다르다. 이 용액층은 크게 두 지역으로 나눌 수 있으므로 이를 전기 이중층이라고 한다. 전기이중층은 흡착 이온층의 내부 지역(stern layer)과 전기적인 힘과 열운동에 의한 불규칙 운동(random motion)에 영향을 받는 확산층(diffuse layer)으로 나누어진다. 이 이중층에서의 포텐셜 변화는 그림 2와 같이 표면에서 멀어지면 감소하게 될 것이다[9].

그림 3은 Stern model의 개략도로 Constance capac-

itance model과 Gouy-Chapman diffuse layer model에서 고려하지 않았던 흡착 이온층의 내부 지역(stern layer)까지 고려하였다[8].

그림 4는 Triple layer model의 개략도로 흡착 이온층의 내부 지역(stern layer)을 두 영역으로 나누어 고려

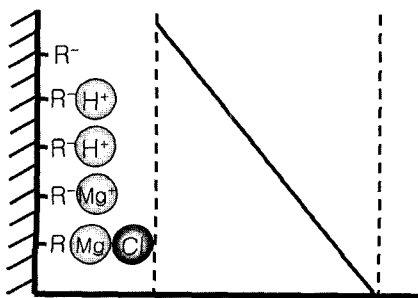


그림 1. Constance capacitance model

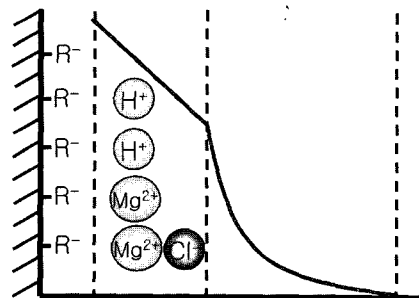


그림 2. Diffuse layer model

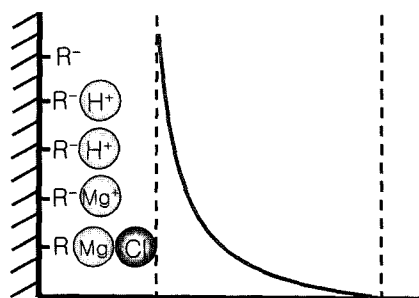


그림 3. Stern model

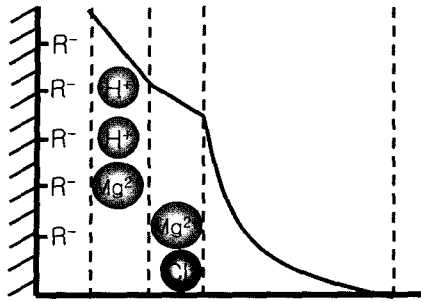


그림 4. Triple layer model

하여 주었다.

3. 실험방법

3.1 이온교환 평형실험

양이온 교환수지는 원자력 발전소에서 널리 쓰이는 4

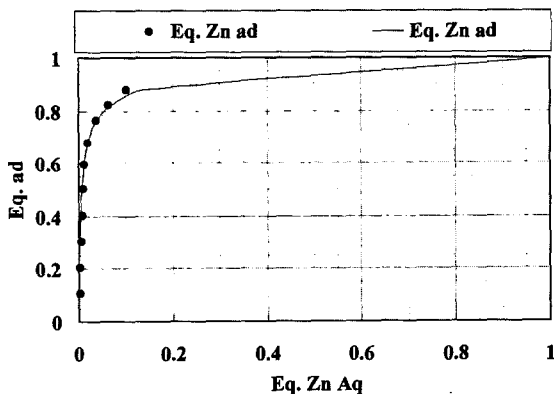
가 아민의 작용기를 가진 IRN 77(Rohn & Haas Co.)을 사용하였다. 이온교환능력은 수지 1g을 0.1 N NaOH on 5% NaCl 용액 200 ml에 투입한 후 0.1 N HCl 로 적정하여 결정하였다.

전해질 용액은 Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ 등의 이온(바탕 음이온이 Cl⁻, SO₄²⁻인 경우)을 사용하여 총 양이온 농도가 0.05 N인 용액을 제조하고, 이 전해질 용액을 사용하여 2, 3, 4, 5성분 이온교환평형실험을 하였다.

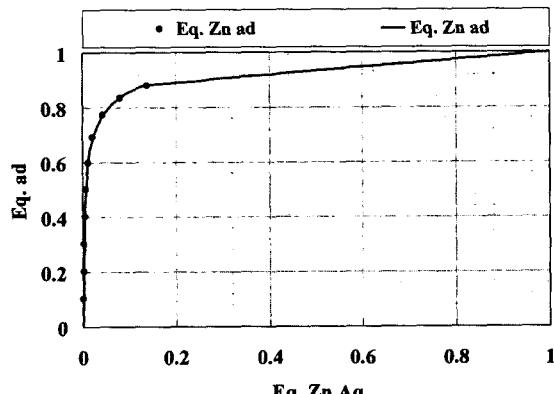
밀봉 용기에 0.05 N 전해질 용액 100 ml와 R-H 형태 수지(0.05 당량/l에 해당)를 투입한 후 12시간 정치하여 평형에 도달시켰다. 평형 후 상등액을 채취하여 원자흡광광도기와 이온크로마토그래피로 분석하였다.

3.2 이온교환 칼럼실험

이온교환 평형에 사용된 시약을 이용하여 농도가 0.05 N인 저장용액을 제조하고, 펌프를 이용하여 수지가 채워진 칼럼에 저장용액을 통과시키면서 칼럼 후단

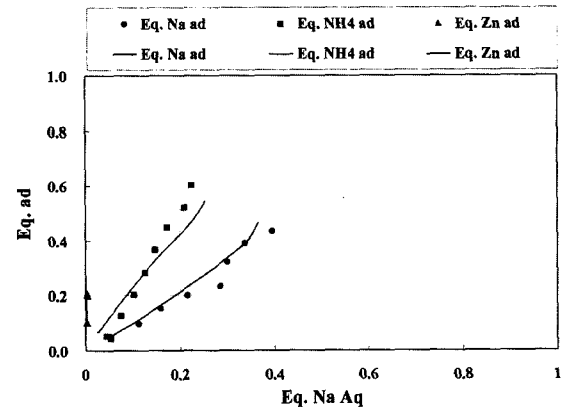


(a) 질량작용법칙

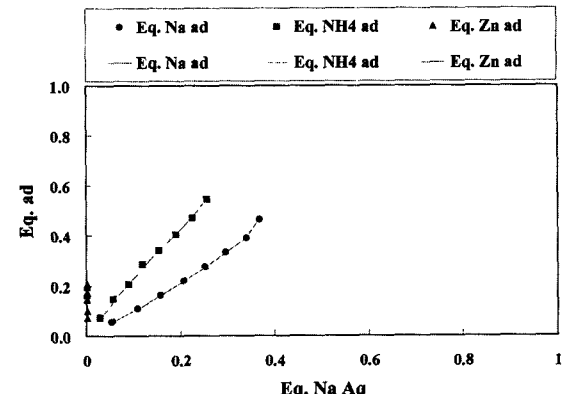


(b) 표면착화모델

그림 5. 0.05 N H-Zn 2성분 양이온 평형흡착



(a) 질량작용법칙



(b) 표면착화모델

그림 6. 0.05 N H-Na-NH₄-Zn 4성분 양이온 평형흡착

에서 시료를 채취하여 각 이온의 농도를 분석하였다. 전해질 주입 유속은 총 이온부하율이 60당량/분·g수지가 되도록 조절하기 위해, 0.05 N인 경우는 1.25 ml/min·g가 되도록 유지하였다. 칼럼 출구에서 5~10분 간격으로 채취한 시료는 원자흡광광도기와 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

4. 결 과

4.1 이온교환 평형실험

그림 5는 0.05 N H-Zn 2성분 일 때 (a)는 질량작용법칙, (b)는 표면착화모델을 적용하여 모델을 수행한 결과로 질량작용법칙을 적용한 경우보다 표면착화모델을 적용한 경우 실험치와 일치하는 것을 볼 수 있다. 그림 6은 0.05 N H-Na-NH₄-Zn 4성분 일 때 (a)는 질량작용법칙, (b)는 표면착화모델을 적용하여 모델을 수행한 결과로 그림 1과 같은 결과를 볼 수 있다.

4.2 이온교환 칼럼실험

그림 7은 0.05 N H-Na 2성분 일 때 (a)는 질량작용법칙, (b)는 표면착화모델을 적용하여 모델을 수행한 결

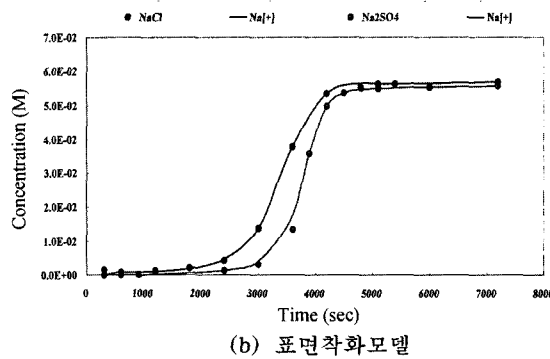
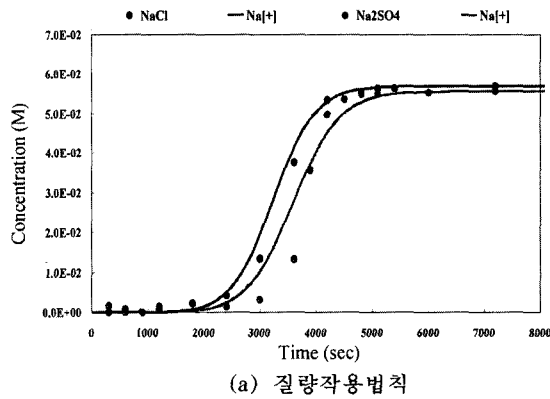


그림 7. 0.05 N H-Na 2성분 양이온 칼럼흡착

과로 질량작용법칙을 적용한 경우보다 표면착화모델을 적용한 경우가 실험치와 일치함을 볼 수 있다. 그림 8은 0.05 N H-Mg 2성분, 그림 9는 0.05 N H-Na-Ni 3성분 일 때 (a)는 질량작용법칙, (b)는 표면착화모델을 적용하여 모델을 수행한 결과로 그림 3과 같은 결과를 볼 수 있다.

5. 요약 및 결론

본 연구는 다양한 조건에서 이온교환을 해석하고 예측할 수 있는 일반적인 모델을 수립하는데 있다. 일반적인 모델 수립을 위해 표면착화모델과 질량작용법칙에 2, 3, 4, 5 성분을 적용하여 모델을 수행한 결과는 다음과 같다.

첫째, 양이온 흡착과 교환은 바탕음이온의 종류에 영향을 받는다.

둘째, 전기이중층이론과 질량작용법칙을 조합한 표면착화모델은 질량작용법칙을 이용하여 모델을 수행한 결과보다 실험치와 일치함을 볼 수 있다. 표면착화모델은 전기이중층이론과 질량작용법칙 두 가지를 다 적용하였으므로 질량작용법칙만 적용했을 때에 고려되지 않았던

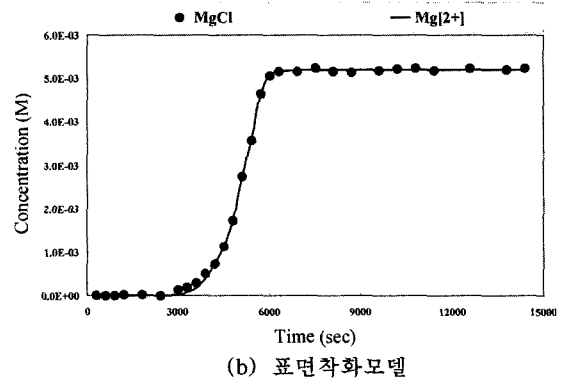
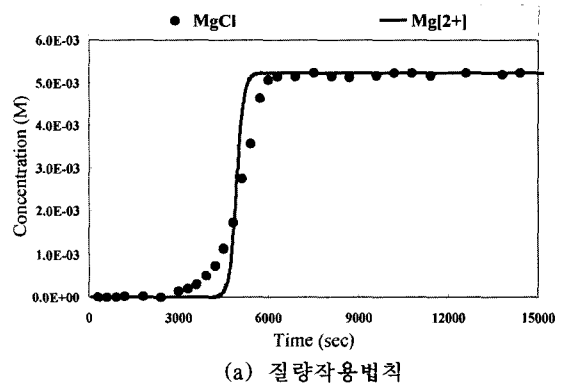


그림 8. 0.05 N H-Mg 2성분 양이온 칼럼흡착

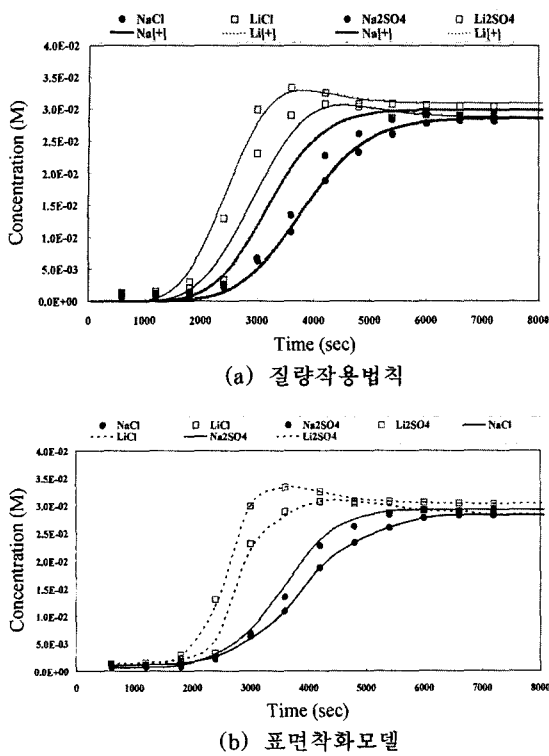


그림 9. 0.05 N H-Na-Ni 3성분 양이온 칼럼흡착

확산층에서의 흡착까지 고려하므로 실제 실험치와 일치하는 값이 나오는 것으로 예측된다.

참고문헌

- [1] I. H. Rhee, J. of KSEE, 4(3), p. 195, 1999.
- [2] I. H. Rhee, J. of KSEE, 4(3), p. 206, 1999.
- [3] V. S. Soldatov and V. A. Bichkova, Reactive Polymers, 3, p. 207, 1985.
- [4] A. D. Lucas, J. Z. Zarca, and P. Canizares, Separation Science & Technology, 27(6), p. 823, 1992.
- [5] I. H. Rhee and D. A. Dzombak, Langmuir, 14(4), p. 935, 1998.
- [6] G. Gouy, J. Phys. 9, p. 457, 1910.
- [7] D. L. Chapman, Phil. Mag. 25, p. 475, 1913.
- [8] O. Stern, Z. Elektrochem. 30, p. 508, 1924.
- [9] 김종득, 계면현상론, 4, p. 248, 2000.