

아림계수이온교환활성몬모릴론석의 흡착특성에 대한 연구

김일룡, 박혁철

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《환경보호사업에서 중요한것은 공해방지대책을 철저히 세우는것입니다. 공해는 자연 환경을 오염시키고 여러가지 질병을 발생시키는 근원입니다.》

최근 화학공장들의 생산공정들에서 배출되는 여러가지 유해물질들을 제거하는데서 활성팽윤토들이 널리 쓰이고있다.[1-5]

우리는 수열처리한 팽윤토[2]를 아림계상태에서 이온교환처리하여 활성화시킨 팽윤토의 피리딘흡착특성을 연구하였다.

실험 방법

아림계수이온교환활성몬모릴론석의 피리딘흡착량은 고진공흡착장치에서 전처리(623K에서 2h 진공배기)한 시료를 293K과 313K에서 피리딘증기와 접촉시킨 후 평형흡착량을 재는 방법으로 결정하였다. 아림계수에서 금속이온교환에 의하여 활성화된 몬모릴론석을 M^{n+} -SM으로 표시하였다.

실험결과 및 고찰

M^{n+} -SM계의 피리딘흡착평형 M^{n+} -SM계의 피리딘 흡착등온선은 그림 1과 같다.

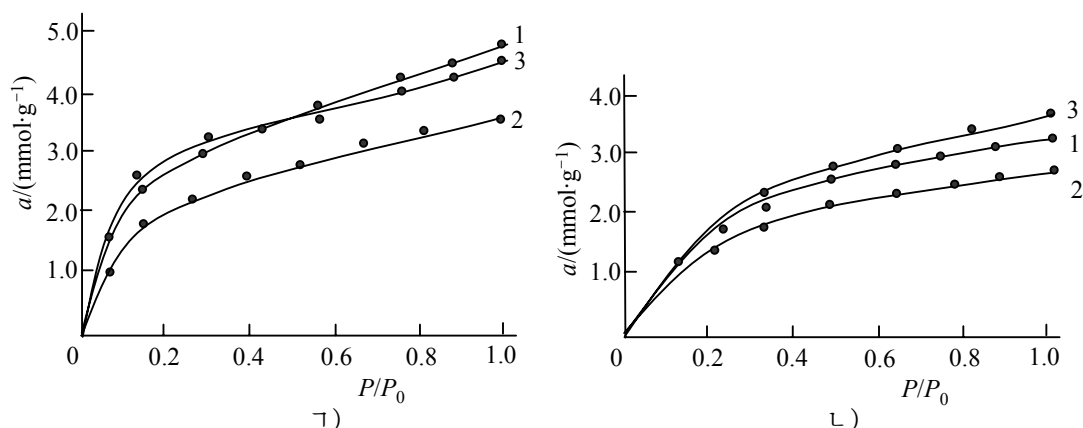


그림 1. M^{n+} -SM계의 피리딘 흡착등온선

1) 293K, 2) 313K

1-Zn²⁺-SM, 2-Cu²⁺-SM, 3-Fe²⁺-SM

M^{n+} -SM계의 피리딘 흡착량은 분압이 0.3일 때까지 급격히 증가하다가 그 이상에서는 완만하게 증가한다. 두 온도에서 M^{n+} -SM계의 피리딘 평형 흡착량($P/P_0=1$)은 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 M^{n+} -SM계의 피리딘평형흡착량은 교환금속이온에 따라 달라지며 293K에서의 흡착량순서는 $Cu^{2+} < Fe^{2+} < Zn^{2+}$ 이고 313K에서의 흡착량순서는 $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+}$ 이다.

우에서 결정한 피리딘평형흡착량은 금속이온교환형활성백토의 피리딘평형흡착량(2.8~2.9mmol/g)보다 훨씬 크다. 이것은 끓음점조건에서 3차이온교환시킨 금속이온교환형활성백토의 이온교환량에 비하여 아림계수에서 이온교환시킨 몬모릴론석 즉 M^{n+} -SM계의 이온교환량이 많고 산세기가 세진것과 관련된다.

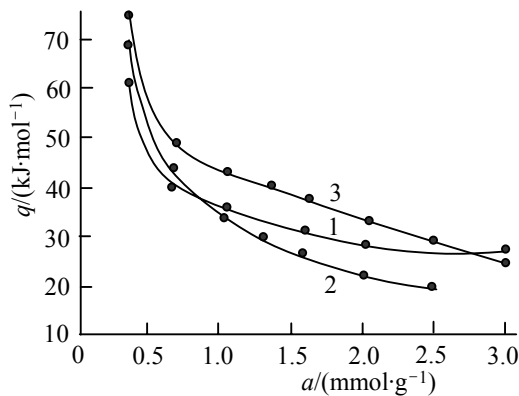


그림 2. M^{n+} -SM계의 피리딘흡착량에 따르는 미분흡착열변화
1- Zn^{2+} -SM, 2- Cu^{2+} -SM, 3- Fe^{2+} -SM

표 2에서 보는바와 같이 M^{n+} -SM계에서 미분흡착열이 40kJ/mol이상인 피리딘흡착량은 $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+}$ 순서로 커진다. 이것은 산세기가 센 산점의 수 즉 산량이 $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+}$ 순서로 증가한다고 본 M^{n+} -SM계의 결면산성자료와 일치한다.

M^{n+} -SM계의 피리딘흡착운동학 M^{n+} -SM계에서 피리딘흡착운동학곡선은 그림 3과 같다.

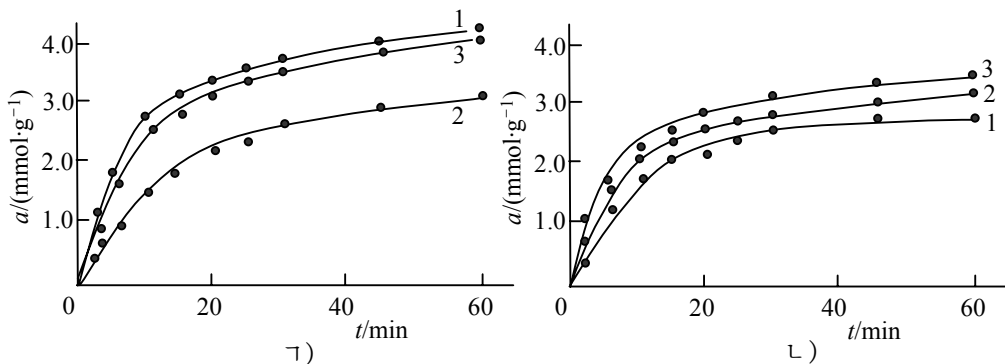


그림 3. M^{n+} -SM계에서 피리딘 흡착운동학곡선
ㄱ) 313K, ㄴ) 293K
1- Zn^{2+} -SM, 2- Cu^{2+} -SM, 3- Fe^{2+} -SM

표 1. 두 온도에서 M^{n+} -SM계의 피리딘평형흡착량(mmол·g⁻¹)

온도/K	시료		
	Zn^{2+} -SM	Cu^{2+} -SM	Fe^{2+} -SM
293	4.70	3.47	4.54
313	3.23	2.77	3.57

$P/P_0=1$

M^{n+} -SM계의 피리딘흡착량에 따르는 미분흡착열변화는 그림 2와 같다.

M^{n+} -SM계의 미분흡착열변화는 모든 시료들에서 유사하다. 한편 M^{n+} -SM계의 미분흡착열변화구간은 20~70kJ/mol로서 초림계활성몬모릴론석계의 미분흡착열변화구간 20~50kJ/mol보다 넓어졌다. 미분흡착열을 결면산세기척도로 보면 M^{n+} -SM계는 초림계활성몬모릴론석계보다 산세기가 보다 센 산점들이 존재한다는것을 알수 있다.

그림 2에서 미분흡착열이 40kJ/mol이상인 피리딘흡착량을 결정하면 표 2와 같다.

표 2. 미분흡착열이 40kJ/mol이상인 피리딘흡착량

시료	Zn^{2+} -SM	Cu^{2+} -SM	Fe^{2+} -SM
$a/(mmol \cdot g^{-1})$	0.64	0.85	1.35

그림 3에서 보는바와 같이 M^{n+} -SM계에서 피리딘흡착량은 293K에서는 첫 20min 사이에, 313K에서는 첫 10min 사이에 크게 변한다.

M^{n+} -SM계에서 두 온도에서의 피리딘흡착속도상수와 그로부터 구한 겔보기활성화에너지는 표 3과 같다.

표 3. M^{n+} -SM계의 겔보기활성화에너지

시료	Zn^{2+} -SM	Cu^{2+} -SM	Fe^{2+} -SM
$k_{293}/(·10^2 min^{-1})$	4.85	4.13	4.97
$k_{313}/(·10^2 min^{-1})$	9.10	7.67	8.87
$E^{\ddagger}_{겔}/(kJ·mol^{-1})$	24.0	22.6	22.1

표 3에서 보는바와 같이 M^{n+} -SM계에서 293K에서의 흡착속도상수는 $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+}$ 순서로 커지고 313K에서의 흡착속도상수는 $Cu^{2+} < Fe^{2+} < Zn^{2+}$ 순서로 커진다. 한편 겔보기활성화에너지는 22~24kJ/mol로서 초립계활성몬모릴론석계의 겔보기활성화에너지 24~31kJ/mol보다 작다. 초립계활성몬모릴론석계의 산세기가 +5.0부터 -3.3구간에 놓이고 M^{n+} -SM계의 산세기가 +5.3부터 -5.6구간에 놓이므로 산세기가 세질수록 겔보기활성화에너지가 작아진다고 볼수 있다.

또한 M^{n+} -SM계에서 겔보기활성화에너지는 $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ 순서로 감소하는데 산세기가 큰 산점의 산량(미분흡착열이 40kJ/mol이상인 경우의 피리딘흡착량)의 증가순서는 $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+}$ 이다.

이로부터 산세기가 클수록, 세기가 센 산량이 많을수록 흡착의 겔보기활성화에너지는 작아진다는것을 알수 있다.

맺 는 말

M^{n+} -SM계의 피리딘평형흡착량은 293K에서는 $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+}$, 313K에서는 $Cu^{2+} < Fe^{2+} < Zn^{2+}$ 의 순서로 커진다. M^{n+} -SM계의 산세기가 클수록, 세기가 센 산량이 많을수록 흡착의 겔보기활성화에너지는 작아진다.

참 고 문 헌

- [1] 김일룡 등; 화학과 화학공학, 2, 21, 주체88(1999).
- [2] 박혁철 등; 화학과 화학공학, 4, 13, 주체103(2014).
- [3] J. L. Marcobrown et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 444, 115, 2015.
- [4] R. A. Gado et al.; Soft Nanoscience Letters, 5, 21, 2015.
- [5] 李伟 等; 应用化工, 1, 144, 2012.

주체107(2018)년 7월 5일 원고접수

On the Adsorption Characteristics of Montmorillonite which was Ion-Exchanged in Subcritical Water

Kim Il Ryong, Pak Hyok Chol

The equilibrium adsorption quantity of pyridine in ion-exchanged montmorillonite treated by subcritical water is 3.5~4.7mmol/g and apparent activation energy is 22~24kJ/mol.

Key words: montmorillonite, adsorption