

용매열법에 의한 결함소록석형구조를 가진 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 합성과 수용액에서 Pb^{2+} 과의 교환특성

한 영 남

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《환경오염을 막기 위한 대책을 철저히 세우지 않으면 생산활동과 생활과정에 나오는 여러가지 유독성물질과 오물, 오수에 의하여 대기와 땅, 강하천, 바다가 오염되어 사람들의 건강과 동식물의 생존에 커다란 피해를 주게 됩니다.》(《김일성전집》 제83권 291페이지)

수용액에서 중금속이온들을 효과적으로 제거하는것은 환경보호와 인류의 건강을 보호하는데서 매우 중요한 문제이다. 중금속이온들 실례로 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , As(V) , Cr(VI) 는 흔히 공업폐수에 들어있는 오염물이다. 연은 땅겉데기에서 함량이 높고 생물독성이 매우 강한 중금속원소의 하나로서 환경보호부문에서는 효과가 크고 원가가 낮은 연제거방법을 개발하는것이 중요한 과제로 되고있다.

선택성이 높은 이온교환특성을 가진 무기재료는 다른 이온들의 함량이 많아도 중금속이온들을 선택적으로 제거할수 있다.[1, 2]

소록석형구조화합물은 일반적으로 구조안정성이 비교적 좋고 구조안에 이온통로가 있는것으로 하여 금속이온들을 흡착교환시킬수 있다.[3, 4]

우리는 용매열법으로 결함소록석형구조를 가진 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 제조하고 수용액에서의 Pb^{2+} 흡착특성을 연구하였다.

실험 방법

시약으로는 분석순의 Nb_2O_5 , H_2WO_4 , $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, KOH , HCl , HNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 리용하였다.

합성방법 Nb_2O_5 1.0g과 KOH 5.0g을 증류수 60mL에 넣고 30min동안 교반시킨 다음 80mL들이 수열장치에 넣어 조립한 후 180°C 에서 2일간 반응시켜 $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 용액을 얻었다.[5] $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 용액 2.4mL(0.018 6mol/L)에 n -옥타놀 20mL를 넣고 $\text{Nb}^{+5} : \text{W}^{+6}$ 의 물질량비가 1 : 1~1 : 3되게 H_2WO_4 를 첨가한 다음 묽은 염산으로 용액의 pH를 7.2로 조절한다.

이것을 40mL들이 수열장치에 넣어 조립한 후 220°C 에서 2일간 반응시킨다. 장치를 방온도까지 식힌 후 시료를 꺼내어 증류수와 에틸알콜로 원심분리 및 세척한 후 진공건조함에 넣어 60°C 에서 10h동안 건조시켰다.

생성물의 분석 분말X선회절분석기(《PANalytical BV Emoyrean》)로 시료의 구조를, 주사전자현미경(《HITACHI SU8020》)으로 시료의 크기와 모양을 분석하였다. 또한 이온농도는 유도결합플라즈마분광광도계(《Perkin Elmer》)로 측정하였다.

이온교환실험 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.02g을 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 용액(50mg/L) 50mL에 풀어 pH가 2.0~5.0 일 때 방온도에서 30h동안 교환시킨 다음 Pb^{2+} 의 농도를 측정하였다.

실험결과 및 해석

Nb^{+5} 와 W^{+6} 의 물질량비에 따르는 생성물의 구조적특성 Nb^{+5} 와 W^{+6} 의 물질량비와 반응시간을 변화시키면서 제조한 생성물의 XRD도형은 그림 1과 같다.

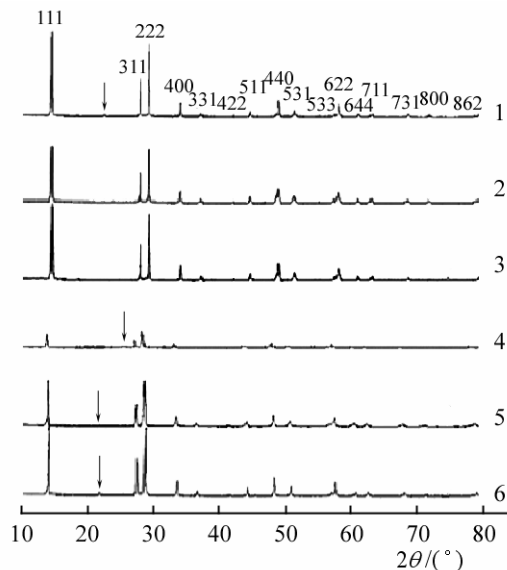


그림 1. 생성물의 XRD도형
1-3은 Nb^{+5} 와 W^{+6} 의 물질량비가 1 : 2.5이며 각각 1, 2, 5일동안 반응시킨 경우, 4-6은 Nb^{+5} 와 W^{+6} 의 물질량비가 각각 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3이며 2일동안 반응시킨 경우

의 SEM사진은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 생성물이 모두 바른8면체구조를 가진다. 반응시간이 1일인 경우 불순물로 볼수 있는 일부 흠착질이 바른8면체구조의 표면에 있다는것을 알수 있다.(그림 2의 ㉠) 또한 반응시간이 2일인 경우 립자크기는 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ (그림 2의 ㉡)이며 반응시간이 5일인 경우 립자크기가 더 커지지 않았다.

이온교환특성 수용액의 pH는 흡착제의 이온교환률에 영향을 미친다.

방온도에서 pH를 2.0~5.0사이에서 변화시키면서 Pb^{2+} 의 초기농도가 50mg/L일 때 이온교환률을 평가하였다. pH조절은 HNO_3 용액(0.5mol/L)으로 하였다.

그림 1에서 보는바와 같이 Nb^{+5} 와 W^{+6} 의 물질량비가 1 : 2.5인 경우 1일동안 수열반응시키면 약간의 불순물이 포함된다는것을 알수 있다. 또한 2일동안 반응시킨 경우 생성물의 XRD도형(그림 1의 2)은 순수한 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 잘 일치하며 결정살창상수값은 1.049 9nm(표준 1.050 7nm)이다. 반응시간이 5일인 경우 생성물의 XRD도형(그림 1의 3)은 반응시간이 2일인 경우와 일치하였으며 생성물들은 모두 결합소록석형구조를 가진다.

Nb^{+5} 와 W^{+6} 의 물질량비가 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3인 경우 생성물의 XRD도형(그림 1의 4-6)에서는 약한 불순물봉우리들이 나타났다.

따라서 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 제조할 때 Nb^{+5} 와 W^{+6} 의 물질량비를 1 : 2.5로 하여야 한다는것을 알수 있다.

Nb^{+5} 와 W^{+6} 의 물질량비를 1 : 2.5로 하여 각각 1, 2, 5일동안 수열반응시켜 제조한 생성물들

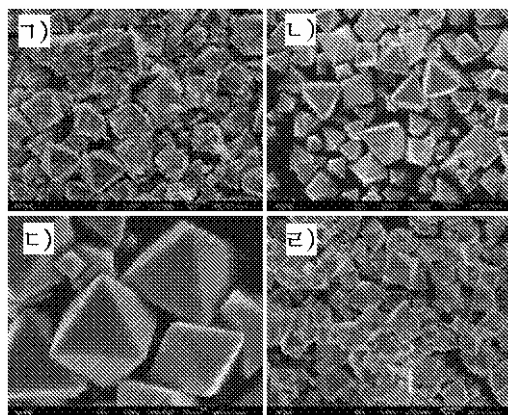


그림 2. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 SEM사진
㉠) 1d, ㉡) 2d, ㉢) 5d의 확대사진, ㉣) 5d

Pb²⁺의 이온교환률(%)은 다음식으로 계산하였다.

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

여기서 C₀은 Pb²⁺의 초기농도, C_t는 t시간일 때의 농도이다.

pH에 따르는 이온교환률변화는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 pH가 높을수록 Pb²⁺의 이온교환률이 크다는것을 알수 있다. 즉 수용액의 pH를 5로 하는것이 좋다.

| 표. pH에 따르는 이온교환률변화 | | | | |
|--------------------|------|------|------|------|
| pH | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 이온교환률/% | 41.0 | 47.8 | 60.0 | 65.4 |

이온교환시간 30h

pH=5에서 Pb²⁺의 초기농도를 20~100mg/L사이에서 변화시키면서 Pb²⁺의 평형흡착량을 결정하였다.

평형흡착량(mg/g)은 다음식으로 결정하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

여기서 C_e는 평형농도(mg/L), V는 용액의 체적(L), m은 흡착제의 질량(g)이다.

실험자료를 랑그무어흡착모형으로 해석하였다.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

여기서 q_m은 최대흡착량(mg/g), b는 흡착결수(L/mg)이다.

평형농도에 따르는 평형흡착량변화는 그림 3과 같다.

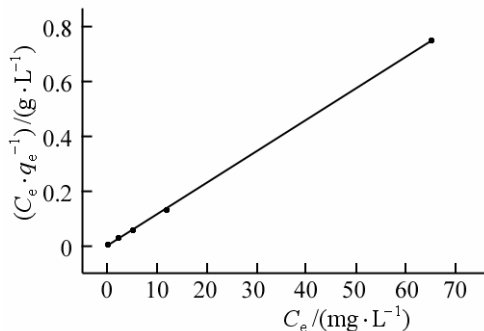


그림 3. 평형농도에 따르는 평형흡착량변화

그림 3에서 보는바와 같이 실험자료가 랑그무어흡착모형과 잘 일치한다는것을 알수 있다.

그라프의 상관계수는 0.999 7이며 Pb²⁺의 최대흡착량을 랑그무어흡착모형으로 계산한 결과 86.95mg/g이다.

공존이온의 효과 KNbWO₆·H₂O를 Mn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺이 들어있는 Pb²⁺용액에 첨가하여 공존이온의 영향을 평가하였다.

공존이온들의 농도가 Pb²⁺의 농도(30mg/L)와 같을 때 pH 5.0에서 Pb²⁺의 교환률은 78.6%이며 Mn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺의 교환률은 각각 7.2, 0.6, 21.2%이다. 공존이온들이 없을 때 Pb²⁺의 교환률은 80.8%이다. 이것은 KNbWO₆·H₂O가 수용액에서 Pb²⁺에 대한 선택흡착성이 매우 크다는것을 보여준다.

맺 는 말

용매열법으로 결함소록석형구조를 가진 KNbWO₆·H₂O를 제조하였다. Nb⁺⁵와 W⁺⁶의 물질량비를 1 : 2.5로 하여 2일동안 반응시켜 제조한 KNbWO₆·H₂O는 Pb²⁺을 선택적으로 흡착 제거하며 최대흡착량은 pH 5에서 86.95mg/g이다.

참 고 문 헌

- [1] G. R. Gattorno et al.; Thermochim. Acta, **435**, 176, 2005.
- [2] P. W. Rarnes et al.; J. Am. Chem. Soc., **125**, 4572, 2003.
- [3] L. S. Zhong et al.; Adv. Mater., **18**, 2426, 2006.
- [4] D. H. Chen et al.; Adv. Funct. Mater., **22**, 1966, 2012.
- [5] Y. W. Zhang et al.; Eur. J. Inorg. Chem., **8**, 1275, 2010.

주체104(2015)년 12월 5일 원고접수

**Synthesis of $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with Defect Pyrochlore Structure
by Solvothermal Method and Its Pb^{2+} Exchange
Characteristics in Aqueous Solution**

Han Yong Nam

We prepared $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with defect pyrochlore structure by solvothermal method. If the molar ratio of Nb^{+5} and W^{+6} is 1 : 2.5 and reacted for 2d, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ adsorbed and removed Pb^{2+} selectively and the maximum adsorption amount is 86.95mg/g at pH 5.

Key words: solvothermal method, defect, pyrochlore