

ORIGINAL ARTICLE

작용기 적용 다공성 금속 유기골격체를 이용한 수중 세슘 및 스트론튬 이온의 흡착 제거

이준엽 · 최정학^{1)*}

(주)시드파트원, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경공학과

Adsorption of Cesium and Strontium Ions in Aqueous Phase Using Porous Metal Organic Frameworks Connected with Functional Group

Joon Yeob Lee, Jeong-Hak Choi^{1)*}

SEEDPARTONE Inc., Seoul 07599, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

Abstract

In the current study, MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] as metal-organic frameworks (MOFs) was fabricated via a hydrothermal method. The physicochemical properties of the synthesized material were characterized using XRD, FT-IR, FE-SEM, TEM, and BET surface area analysis. The XRD diffraction pattern of the prepared MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] was similar to previously reported patterns of MIL-101(Cr) type materials, indicating successful synthesis of MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]. The FT-IR spectrum revealed the molecular structure and functional groups of the synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]. FE-SEM and TEM images indicated the formation of rectangular parallelepiped structures in the prepared MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]. Furthermore, the EDS spectrum showed that the synthesized material consisted of the elements of Cr, O, S, and C. The fabricated MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] was then employed as an adsorbent for the removal of Sr²⁺ and Cs⁺ from aqueous solutions. The adsorption kinetics and adsorption isotherm models were studied in detail. The maximum adsorption capacities of MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] for Sr²⁺ and Cs⁺ according to pH (3, 5.3~5.8, 10) were 35.05, 43.35, and 79.72 mg/g and 78.58, 74.58, and 169.74 mg/g, respectively. These results demonstrate the potential of the synthesized MOFs, which can be effectively applied as an adsorbent for the removal of Sr²⁺ and Cs⁺ ions from aqueous solutions and other diverse applications.

Key words: Metal-organic frameworks, MIL-101(Cr)-SO₃H, Sulfonic acid groups, Cesium, Strontium, Ion exchange

1. 서론

오늘날 원자력 발전소의 운전은 안정적 전력공급의 측면에서 매우 중요한 역할을 담당하고 있다. 하지만 원

전 가동 중 또는 원전의 수명이 다해 영구정지(폐로)가 결정되고 제염/해체 과정에서 발생하는 방사성 폐기물의 안전한 처리/처분은 우리에게 큰 과제로 남아 있다. 특히 2011년 3월 일본의 후쿠시마 원전 사고로 인해 방사능

Received 4 January, 2021; Revised 20 January, 2021;

Accepted 22 January, 2021

*Corresponding author: Jeong-Hak Choi, Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

Phone : +82-51-510-0637

E-mail : jhchoi@cup.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

오염 폐수의 위험성과 처리의 중요성을 재인식하게 되었고, 최근 이들의 처리 문제가 커다란 이슈로 부각되고 있다(Ha and Song, 2015).

이들 폐기물은 일반적인 산업 및 생활 폐기물과 달리 처리에 있어 신중을 기해야 한다. 방사성 액체 폐기물은 핵연료 주기의 모든 단계에서 발생되며, 특히 원자로 및 재처리 플랜트에서 저장 및 외부환경으로 방출하기 전에 특수처리가 필요함에 따라 다량의 폐기물을 발생시킨다. 이들 대량 폐기물에 대한 효율적인 처리 개념으로 고농도의 방해염분(interfering salts)과 극한의 산성도 및 알카리도를 포함하는 폐수에서 미량의 방사성 핵종을 제거하는 것이다(Chita et al., 2017). 특히 원자력 발전소에서 발생하는 액체 폐기물의 경우 ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30.17$ 년)과 ^{90}Sr ($t_{1/2} = 28.8$ 년) 등이 문제가 되고 있으며, ^{137}Cs 은 높은 용해도로 인해 방사성 액체 폐기물 내 방사능 요소로 매우 중요한 원소이기도 하다. 이들 방사성 핵종들은 폐기물 내 미량의 농도로 존재함에도 불구하고 방사성 액체 폐기물에서 열을 발생시키므로 이들 ^{137}Cs 및 ^{90}Sr 방사성 핵종에 대한 선택적 분리가 이루어져야 하며, 효율적이고 경제적인 제거공정 개발이 시급하다 하겠다.

방사성 핵종을 제거하기 위해 현재까지 사용되고 있는 방법들로는 응집(coagulation), 이온교환(ion exchange), 액체-액체 추출법(liquid-liquid extraction) 및 용매 추출(solvent extraction), 흡착(adsorption), 공침(co-precipitation), 생물축적법(bioaccumulation) 등이 있다(Choi and Lee, 2019). 일반적으로 추출법은 대상 이온의 농도가 높은 경우에 적합하며, 대상 이온 농도가 낮은 경우에는 이온교환법이 선택적 제거 측면에서 더 우수한 것으로 알려져 있다(Todd et al., 2004). 대부분의 방사성 폐기물에서 방사성 ^{137}Cs 과 ^{90}Sr 의 양은 일반적으로 ~4.2 wt%로 추정되며, 나머지는 대부분 벌크 상태의 비방사성 성분으로 이루어져 있어(Todd et al., 2004), 경쟁하는 다른 이온 및 분자가 공존하는 상태에서 해당 핵종 이온을 선택적으로 분리 제거하는 것이 매우 중요한 과제이다. 수용액 내 ^{137}Cs 과 ^{90}Sr 을 효과적으로 제거하기 위해 resorcinol-formaldehyde 이온교환수지(Hassan and Adu-wusu, 2005; Duignan and Nash, 2010)와 crystalline silicotitanate(Celestian et al., 2008; Chitra et al., 2017)와 같은 고형물질을 이용한 다양한 시도들이 있었지만, 총 제거용량, 제거속도 및 선택

도 측면에서는 아직 개선되어야 할 부분이 많은 실정이다.

차세대 고형물질 중에서 금속-유기 골격체(MOFs, metal-organic frameworks), 다공성 배위 폴리머(PCPs, porous coordination polymers) 및 공유-유기 골격체(COFs, covalent-organic frameworks)는 구조적 다양성과 화학적 변형 가능성으로 인해 최근 선택적 방사성 핵종 제어를 위한 후보 물질로 각광받고 있다(Kitagawa et al., 2004; Feng et al., 2012; Zhou et al., 2012). 이중 다공성 결정물질인 MOFs는 넓은 비표면적, 큰 기공 부피, 규칙적인 구조, 그리고 기능성 유기 리간드에 의한 쉬운 변형의 장점을 가지고 있으며(Zhang et al., 2013), 선행 연구에서 MOFs 소재를 활용한 다양한 조건에서의 이온교환 실험이 성공적으로 수행된 바 있다(Dang et al., 2012; Zhou et al., 2012). 또한, 매우 안정적이며 합성이 용이한 UIO (University of Oslo) 및 MIL (material of lavoisier) 계열의 MOFs 소재 개발과 함께, 실제 이온교환 조건에서의 우수한 흡착성능을 보고하였다(Fe'rey et al., 2005; Cavka et al., 2008). 특히 Fe'rey et al.(2005)이 HF를 사용하여 MIL-101(Cr)을 성공적으로 합성한 이후 해당 소재에 대한 관심이 증폭되었다. MIL-101(Cr)은 다른 MOFs 소재에 비해 더 넓은 비표면적과 큰 기공 부피를 가지고 있을 뿐만 아니라 열적, 화학적 안정성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(Bernt et al., 2011; Lee et al., 2013). 또한 MIL-101(Cr) 소재에 술폰산기(sulfonic acid groups, $-\text{SO}_3\text{H}$)와 같은 작용기를 도입하는 경우, 소재 전체에 균일하게 분포되어 MOFs의 구조를 변경하지 않고 양이온 교환에 쉽게 적용할 수 있는 것으로 알려져 있다(Zhou et al., 2014).

이에 본 연구에서는 수처리 시 안정적이고 쉽게 합성할 수 있는 MOFs 소재로 MIL-101(Cr)에 술폰산기($-\text{SO}_3\text{H}$)를 도입한 다공성 소재를 합성하여 수중 스트론튬(Sr^{2+}) 및 세슘(Cs^+) 이온의 흡착 분리에 적용하고자 하였다. 실험실 규모에서 소재를 합성하였고, 합성된 소재의 특성 분석과 함께 다양한 변수 조건에서 스트론튬 및 세슘 이온에 대한 흡착 실험을 통해 본 합성 소재의 흡착제로서의 기능을 확인하였다. 각 흡착 조건에서의 실험결과를 흡착속도 모델(adsorption kinetic model)과 흡착등온 모델(adsorption isotherm model)에 적용하여

흡착 거동과 특성을 평가하고, 최대흡착량을 산정하여 합성 소재의 핵종 이온 흡착능과 흡착 효율을 평가하였다. 또한, 수중 핵종 이온 흡착 후 소재의 물성 분석을 통해 흡착 전후 소재의 변화 양상을 살펴보고, 수치리제로서의 안정성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. MOFs 소재 합성

수중 핵종 이온(Sr^{2+} , Cs^{+}) 흡착을 위한 MOFs 소재로 MIL-101(Cr) 계열의 소재에 술폰산기(sulfonic acid groups, $-SO_3H$)를 작용기로 도입한 MIL-101(Cr)- $SO_3H_{[HCl]}$ 를 합성하였다. MIL-101(Cr)- $SO_3H_{[HCl]}$ 소재의 합성을 위하여 수열합성법(hydrothermal method)을 이용하였으며(Akiyama et al., 2011), 합성에 필요한 시약과 용매는 구입 후 추가적인 정제 없이 그대로 사용하였다. 50 mL 초순수에 monosodium 2-sulfoterephthalate ($C_8H_5NaO_7S$, Tokyo Chemical Industry, Co., Ltd., Japan) 3.35 g과 chromium(VI) oxide (CrO_3 , Sigma-Aldrich, USA) 1.25 g, 그리고 hydrochloric acid (37%, Merck, Germany) 772.5 μ L를 첨가하여 5분간 교반시킨 후, 이 혼합액을 100 mL 용량의 teflon-lined stainless steel autoclave에 옮겨 담아 오븐에 넣고 180°C에서 6일간 열처리를 진행하였다. 열처리가 끝난 후 반응물을 실온 상태에서 천천히 냉각시키고, 탈이온수 400 mL와 메탄올 100 mL를 이용하여 3번씩 세척한 후 상온에서 완전히 건조하여 최종적으로 합성된 green powder (MIL-101(Cr)- $SO_3H_{[HCl]}$)를 획득하였다.

2.2. 합성소재 물성 분석

본 연구에서 합성된 MIL-101(Cr)- $SO_3H_{[HCl]}$ 소재의 결정상 구조를 파악하기 위해 XRD (X-ray diffraction, Rigaku D/Max-2500) 분석을 진행하였으며, 화합물을 구성하고 있는 성분들의 분자구조 분석을 위해 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy, PerkinElmer) 분석을 수행하였다. 또한, 소재의 형태적인 특성과 성분을 확인하기 위하여 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy, HITACHI S-4300), EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy, HITACHI), TEM (Transmission Electron Microscopy, HITACHI HT7700) 분석을 수행하였으며, 소재의 비표면적을 측

정하기 위해 BET-비표면적 분석기(Brunauer-Emmett-Teller, Micrometrics ASAP 2020)를 이용하여 결과를 도출하였다. 또한, 합성 MIL-101(Cr)- $SO_3H_{[HCl]}$ 소재의 수중 Sr^{2+} 및 Cs^{+} 이온 흡착 후 변화 양상을 파악하기 위해 XRD, FT-IR, TEM 분석을 수행하고, 그 결과를 흡착 전 소재 분석 결과와 비교하였다.

2.3. 스트론튬(Sr^{2+}) 및 세슘(Cs^{+}) 이온 흡착

합성된 MIL-101(Cr)- $SO_3H_{[HCl]}$ 소재의 흡착제로서의 기능을 확인하기 위하여 수중 핵종 이온인 스트론튬(Sr^{2+}) 및 세슘(Cs^{+}) 이온에 대한 흡착 실험을 수행하였다. 모든 흡착 실험은 회분식으로 수행하였으며, 흡착속도 및 등온흡착 실험에 사용된 Sr과 Cs 표준용액은 실험실에서 취급의 용이성을 위해 비방사성 동위원소 시약인 $Sr(NO_3)_2$ 및 $CsNO_3$ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan)를 탈이온수에 녹여 1,000 mg/L로 제조하였고, 이후 실험 조건에 맞게 일정한 농도로 희석하여 사용하였다. 흡착속도 실험에서는 Sr^{2+} 및 Cs^{+} 이온의 초기 농도를 100 mg/L로 설정하였으며, 등온흡착 실험은 초기 농도를 5~200 mg/L로 변화시켜 수행하였다. 회분식 흡착 실험은 50 mL 용량의 conical centrifuge tube (Falcon, 352070)에 일정 농도의 핵종 이온 용액 50 mL와 흡착제 0.01 g을 넣은 후 수평진탕기(VS-8480SF, Vision Scientific Co., Ltd.) 내 25°C, 180 rpm 조건에서 교반하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(VS-5500i, Vision Scientific Co., Ltd.)를 이용하여 3,500 rpm에서 5분 동안 원심 분리한 후, 상등액을 필터링하여 정량 분석하였다. Sr^{2+} 및 Cs^{+} 이온의 농도는 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, ICP-MS 7900, Agilent)를 이용하여 분석하였다. pH 변화에 따른 흡착 양상을 파악하기 위해 pH 미 조절 조건(5.3~5.8)과 함께 0.05M HCl 용액과 0.05M NH_4OH 용액을 사용하여 핵종 용액의 초기 pH를 3, 10으로 조절하여 등온흡착 실험을 진행하였으며, pH meter (Orion, model 420A)를 이용하여 용액의 pH를 측정하였다.

흡착반응 후 흡착제에 흡착된 Sr^{2+} 및 Cs^{+} 이온의 흡착량은 다음의 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (1)$$

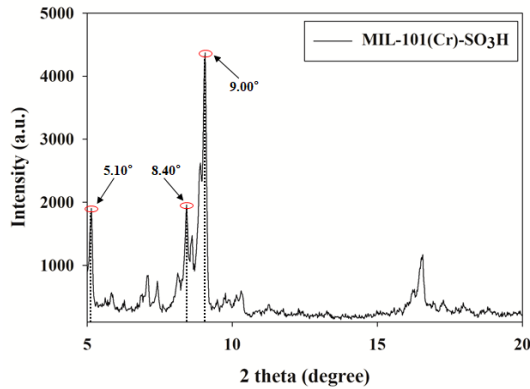


Fig. 1. XRD patterns of synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl].

여기서, q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), C_0 는 초기 농도(mg/L), C_t 는 시간 t 에서 용액 중의 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), m 는 흡착제의 양(g)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성소재 물성

합성된 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재에 대한 결정상과 결정상 회절 패턴을 확인하기 위해 X-선 회절분석기(XRD)를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 XRD 분석 시 2θ 의 설정범위를 5~20°로 하여 분석하였다. 그 결과, 합성된 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재의 XRD 패턴은 $2\theta = 5.10^\circ, 8.40^\circ, 9.00^\circ$ 에서 강한 회절 피크를 나타내었으며, 이는 각각 531, 882 및 911의 결정면 회절(crystal-plane diffraction)에 해당되는 것으로 합성된 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]에서 작용기가 도입되지 않은 MIL-101(Cr)의 전형적인 회절 피크 양상이다(Ma et al., 2019). 따라서 본 연구에서 합성된 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재가 MIL-101(Cr) 계열의 결정상 구조로 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

합성된 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재를 구성하고 있는 화합물 성분들의 분자구조 분석을 위한 FT-IR 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 1182 cm⁻¹에서 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]의 대표적인 특성 피크로 O=S=O의 역대칭 진동(antisymmetric vibration)을 확인할 수 있으며, 1228 cm⁻¹에서 대칭 신축 진동

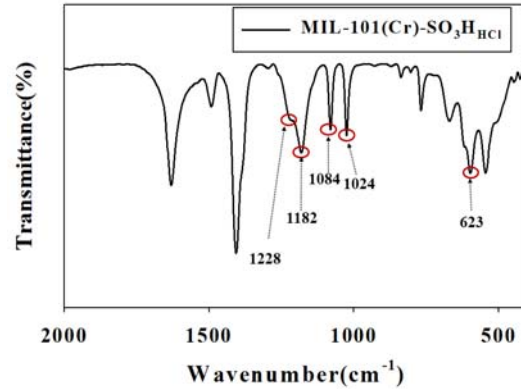


Fig. 2. FT-IR spectra of synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl].

(symmetric stretching vibration)을 확인할 수 있다. 또한, 1084 cm⁻¹에서 술폰산(sulfonic acid) 치환의 면내 벤젠 고리 골격 진동 피크가 확인되었으며, 1024 cm⁻¹에서 S-O의 강한 신축 진동(stretching vibration) 피크가, 623 cm⁻¹에서 C-S의 신축 진동(stretching vibration) 피크가 확인되었다. 상기 결과로부터 술폰산기(sulfonic acid groups, -SO₃H)가 접목된 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재의 형태 및 입자 크기를 확인하기 위한 FE-SEM 분석과 TEM 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 합성된 소재는 약 0.2~0.8 μm 범위의 다양한 크기 분포를 가지는 결정체로 확인되었으며, 입자의 모양은 다소 불규칙적이기는 하나 정육면체에 가까운 결정체가 합성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 소재의 구성 성분을 확인하기 위한 EDS 분석 결과(Fig. 4)로부터 합성 소재는 C, Cr, O 및 S 원소로 이루어져 있음을 확인하였으며, 구성 원소별 mapping 이미지 결과(Fig. 5)를 통해서도 동일한 원소로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 상기 물성 분석 결과는 Cr을 금속 클러스터로 하고, 술폰산기(-SO₃H)를 작용기로 하는 MOFs 소재가 성공적으로 합성되었음을 보여주는 결과이다.

합성 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재의 비표면적(specific surface area, S_{BET}), 세공 부피(pore volume), 세공 크기(pore size)에 대한 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 비표면적은 1860.6 m²/g, 세공 부피는 1.089 cm³/g, 세공

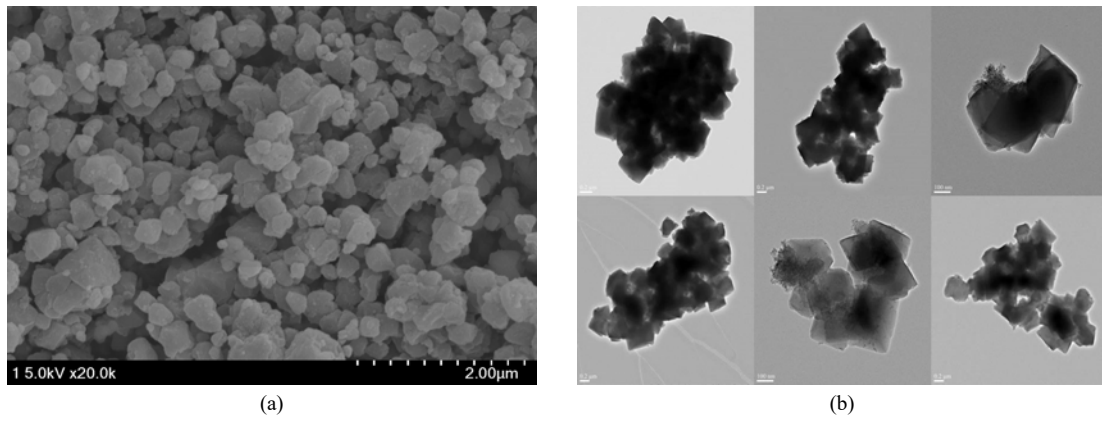


Fig. 3. (a) FE-SEM and (b) TEM images of synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl].

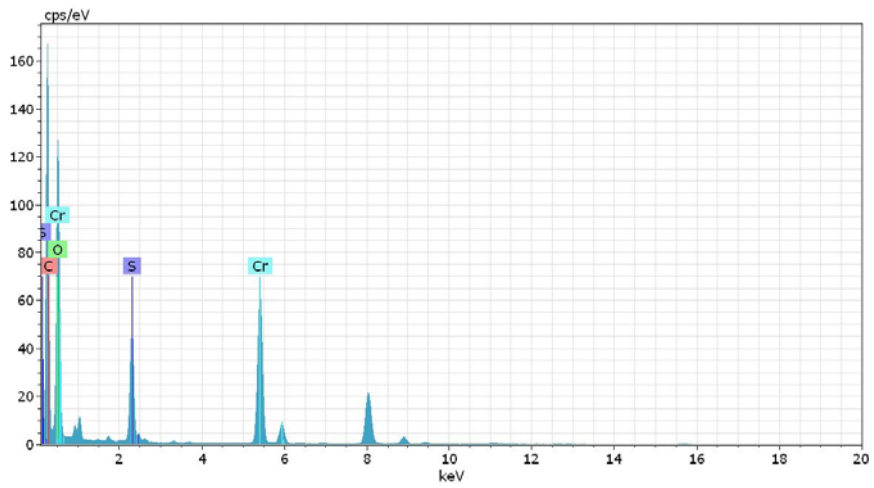


Fig. 4. EDS spectrum of synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl].

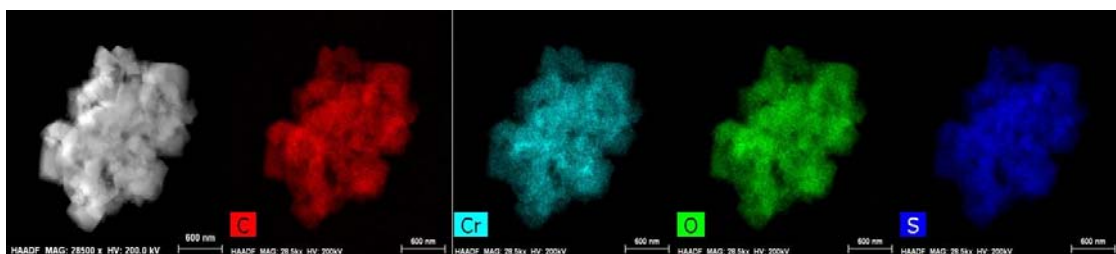
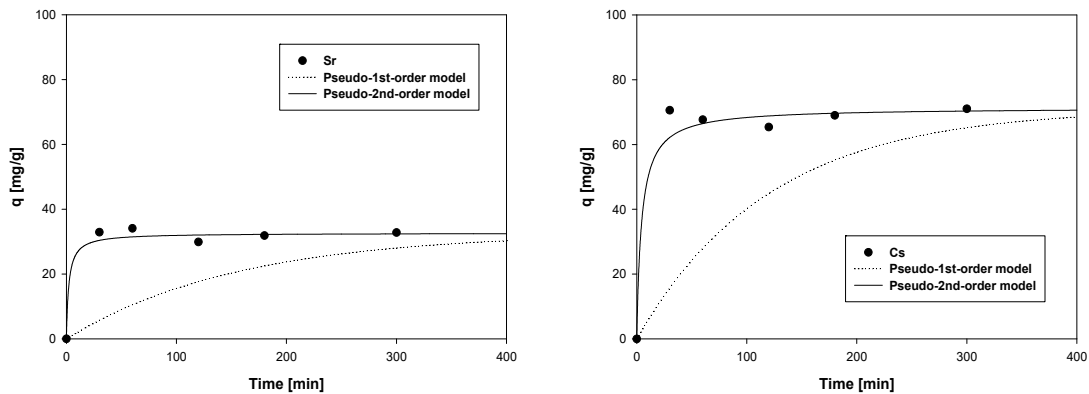


Fig. 5. Elemental mapping images of synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl].

Table 1. Specific surface area (S_{BET}), total pore volume, and pore size of synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]

Material	Surface Area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Pore diameter [nm]	
MIL-101(Cr)-SO ₃ H _[HCl]	1,860.6	1.089	2.341	(This study)
MIL-101(Cr)-SO ₃ H _[HCl]	1,362.0	1.117	-	(Ma et al., 2019)
NH ₂ -MIL-101(Fe)	1,237.5	-	18.5	(Lee and Choi, 2018)
MIL-125(Ti)	845	-	20~40	(Guo et al., 2015)

**Fig. 6.** Effect of contact time and kinetic models on the adsorption of Sr²⁺ and Cs⁺ ions using synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] (adsorbent = 0.01 g/50 mL).

크기는 2.341 nm로 분석되었으며, 이는 Ma et al.(2019)이 보고한 합성 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재의 비표면적 1,362.0 m²/g 보다 큰 값을 보였다. 또한 이전 연구 (Guo et al., 2015; Lee and Choi, 2018)에서 보고된 MIL 계열 MOFs 소재인 NH₂-MIL-101(Fe) (비표면적 = 1237.5 m²/g, 세공 크기 = 18.5 nm)와 MIL-125(Ti) (비표면적 = 845 m²/g, 세공 크기 = 20~40 nm) 소재에 비해 보다 작은 세공 크기와 월등히 넓은 비표면적을 가지고 있는 것으로 분석되었다.

3.2. 시간에 따른 흡착능 및 흡착속도

합성된 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재를 이용하여 시간에 따른 수중 Sr²⁺ 및 Cs⁺ 이온에 대한 흡착능 실험을 진행하였다. Sr²⁺ 및 Cs⁺ 이온의 초기농도를 100 mg/L로 설정하고, 흡착제 주입량을 0.2 g/L로 하여 흡착반응 후 시간에 따른 Sr²⁺ 및 Cs⁺ 이온의 흡착량을 산정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Sr²⁺ 및 Cs⁺ 이온 모두 초기 30 min까지 흡착량이 빠르게 증가하다가 이후 완만해져 180 min이 지난 후에는 거의 흡착평형에 도달하

는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡착 초기에 술폰산기(-SO₃H) 내 H⁺와 Sr²⁺ 및 Cs⁺ 이온 간 양이온 교환에 의한 흡착량이 빠르게 증가하다가 시간이 지나면서 이온 교환 용량이 점차 포화되어 흡착평형에 도달하게 된 것으로 보이며, 흡착반응 진행에 따른 proton (H⁺)의 해리를 확인하기 위해 흡착 전후 용액의 pH를 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Sr²⁺ 용액의 경우 초기 pH 5.5에서 흡착이 진행됨에 따라 pH 4.4 범위로 낮아졌으며, Cs⁺ 용액의 경우는 초기 pH 5.5에서 흡착이 진행됨에 따라 pH 4.7-4.8 범위로 낮아졌다. 특히 흡착 시작 후 초기 30 min 내에 pH 감소가 주로 나타나고, 이후에는 일정한 pH가 유지되는 결과를 보여 위의 흡착평형 실험 결과와 유사한 양상을 보였다. 상기 흡착 및 pH 변화 결과로부터 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재의 작용기인 술폰산기 내 H⁺의 해리와 이에 따른 Sr²⁺ 및 Cs⁺의 양이온 교환이 이루어짐을 알 수 있으며, 양이온 교환이 본 흡착반응의 중요한 기작으로 판단된다. 이후의 흡착 실험에서는 흡착평형을 위한 180 min을 흡착 시간으로 설정

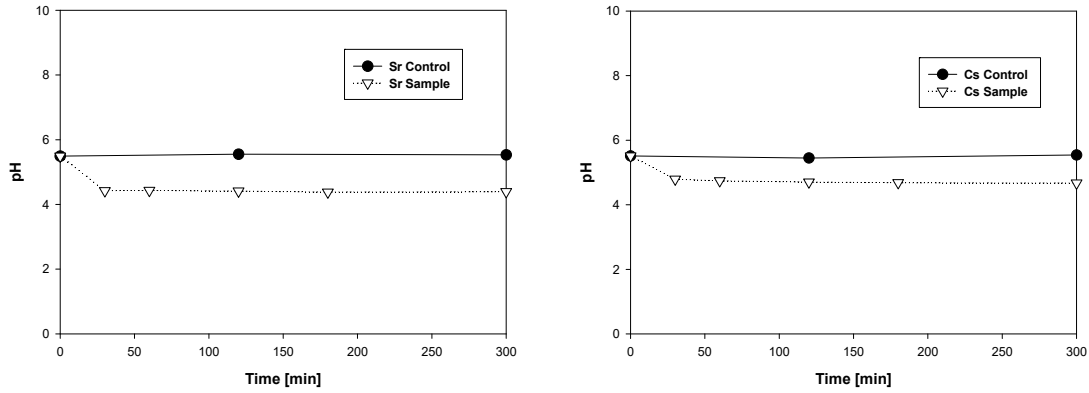


Fig. 7. pH of solution after the adsorption of Sr²⁺ and Cs⁺ ions using synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] (adsorbent = 0.01 g/50 mL).

Table 2. Calculated kinetic model parameters of the adsorption of Sr²⁺ and Cs⁺ ions using synthesized MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]

Ion	C ₀ [mg/L]	q _{e,exp} [mg/g]	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			q _{e,cal} [mg/g]	k ₁ [1/min]	R ²	q _{e,cal} [mg/g]	k ₂ [g/mg·min]	R ²
Sr ²⁺	106.87	32.77	7.81	0.0064	0.3215	32.62	0.0139	0.9974
Cs ⁺	109.96	71.02	8.02	0.0083	0.1082	71.36	0.0032	0.9984

하고 실험을 진행하였다.

흡착속도 해석을 위해 시간에 따른 흡착량 결과를 유사 1차 속도식(pseudo-first-order kinetic model)과 유사 2차 속도식(pseudo-second-order kinetic model)에 적용(Choi and Lee, 2020)하여 평가하고, 그 결과를 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다. 적용한 유사 1차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

여기서, q_e는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), q_t는 시간 t에서의 흡착량(mg/g), k₁은 유사 1차 속도상수(1/min)이다.

또한, 적용한 유사 2차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

여기서, k₂는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

흡착속도 해석 결과, 합성 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]에 의한 Sr²⁺ 및 Cs⁺ 이온의 흡착은 상관계수(R²) 0.3215 및 0.1082의 값을 보인 유사 1차 흡착속도식보다 0.9974 및 0.9984의 값을 보인 유사 2차 흡착속도식에 더 잘 맞는 것으로 평가되었다. 흡착량 예측치와 실험치의 비교에서도 유사 1차 속도식의 경우 흡착반응 중반까지 Sr²⁺ 및 Cs⁺ 이온의 흡착량 예측치와 실험치가 큰 차이를 보인 반면, 유사 2차 속도식은 전 구간에서 흡착량 예측치와 실험치가 거의 일치하는 결과를 보였다. 유사 2차 속도식에 따른 속도상수(k₂)는 Sr²⁺ 이온의 경우 0.0139 g/mg·min, Cs⁺ 이온의 경우 0.0032 g/mg·min으로 나타나 Sr²⁺ 이온의 흡착이 더 빠르게 진행되어 흡착평형에 도달하는 것으로 평가되었다.

3.3. pH 변화에 따른 등온흡착 결과

MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재에 의한 Sr²⁺ 및 Cs⁺ 이온의 흡착량과 흡착 특성을 알아보기 위해 등온흡착

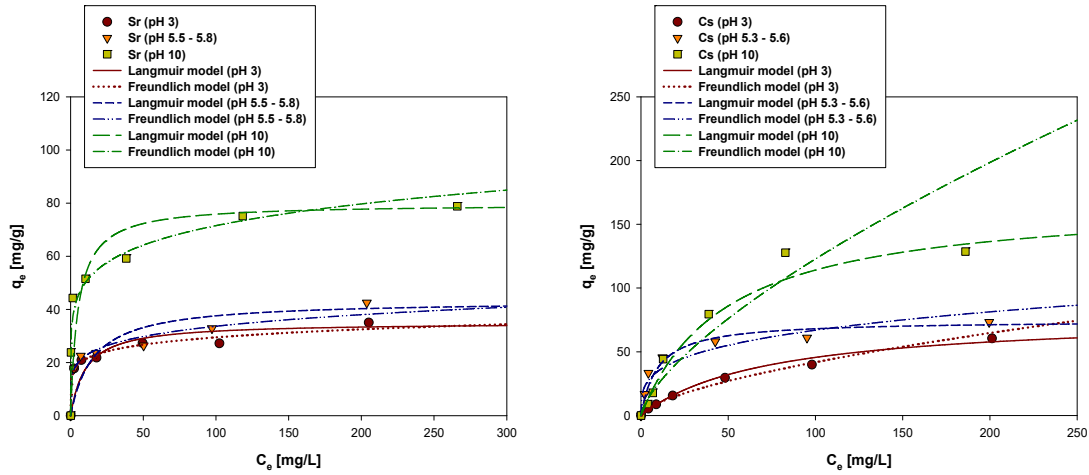


Fig. 8. Adsorption isotherm model fitting on the adsorption of Sr^{2+} and Cs^+ ions using synthesized MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ with various pH conditions (adsorbent = 0.01 g/50 mL).

실험을 수행하고, 그 결과를 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온 model에 적용하였다. 등온흡착 실험은 25°C 에서 수행하였으며, 변수 조건으로 Sr 및 Cs 용액의 초기 pH를 3, 5.3~5.8, 10으로 조절하여 각각 실험을 진행하였다.

Langmuir model은 유한하고 균일한 흡착점에서의 단분자 흡착, 흡착질에 대한 동일한 친화도, 그리고 흡착 분자 간 상호작용이 존재하지 않는다는 가정 하에서 만들어진 흡착 등온식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{Q^o b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (4)$$

여기서, Q^o 는 최대흡착용량(mg/g), b_L 은 흡착 에너지와 관련된 Langmuir 상수(L/mg)이다. C_e 는 흡착평형 상태에서의 평형농도(mg/L), q_e 는 평형 흡착량(mg/g)을 나타낸다.

Freundlich model은 흡착제와 흡착질 간의 다분자층 흡착을 가정하여 나타낸 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

여기서, K_F 는 Freundlich 상수(L/mg)이며, $1/n$ 은 흡

착강도를 나타내는 상수이다.

각 pH 별 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온에 대한 등온흡착 실험결과를 식 (4)와 (5)에 적용하여 Fig. 8에 나타내었으며, Langmuir와 Freundlich 흡착등온 model 적용에 따른 파라미터 값들을 Table 3에 나타내었다. pH에 따른 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온의 흡착량을 비교해 보면 두 이온 모두 용액의 초기 pH가 높을수록 흡착량이 증가하는 결과를 보였으며, 특히 pH 10에서의 흡착량이 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 높은 pH 조건에서 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 작용기인 술폰산기 내 H^+ 의 해리와 이에 따른 Sr^{2+} 및 Cs^+ 의 양이온 교환이 보다 활발하게 이루어짐에 기인한 것으로 판단된다.

흡착등온 model에 적용한 결과에서는 Langmuir model의 경우 pH 별 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온 흡착에 대한 R^2 값이 각각 0.9711~0.9980, 0.9533~0.9932로 나타났으며, Freundlich model의 경우는 각각 0.9260~0.9432, 0.8659~0.9926로 나타나 Langmuir 흡착등온 model에 잘 부합하는 것으로 평가되었다. Langmuir model에 따른 최대흡착용량(Q^o)은 Sr^{2+} 이온의 경우 초기 pH 3, 5.5~5.8, 10 조건에서 각각 35.0512 mg/g (0.400 mmol/g), 43.3504 mg/g (0.495 mmol/g), 79.7199 mg/g (0.910 mmol/g)으로, Cs^+ 이온의 경우 초기 pH 3, 5.3~5.6, 10 조건에서 각각 78.5800 mg/g

Table 3. Isotherm model parameters of the adsorption of Sr^{2+} and Cs^+ ions using synthesized MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$

Ion	pH	Langmuir model			Freundlich model		
		Q^0 [mg/g]	b_L [L/mg]	R^2	K_F [L/mg]	$1/n$	R^2
Sr^{2+}	3	35.0512	0.0977	0.9816	15.4097	0.1408	0.9432
	5.5-5.8	43.3504	0.0650	0.9711	14.9834	0.1757	0.9260
	10	79.7199	0.1950	0.9980	34.8880	0.1559	0.9410
Cs^+	3	78.5800	0.0138	0.9684	2.3199	0.6282	0.9926
	5.3-5.6	74.5772	0.1044	0.9932	18.3931	0.2805	0.8659
	10	169.7383	0.0205	0.9533	5.0608	0.6925	0.9126

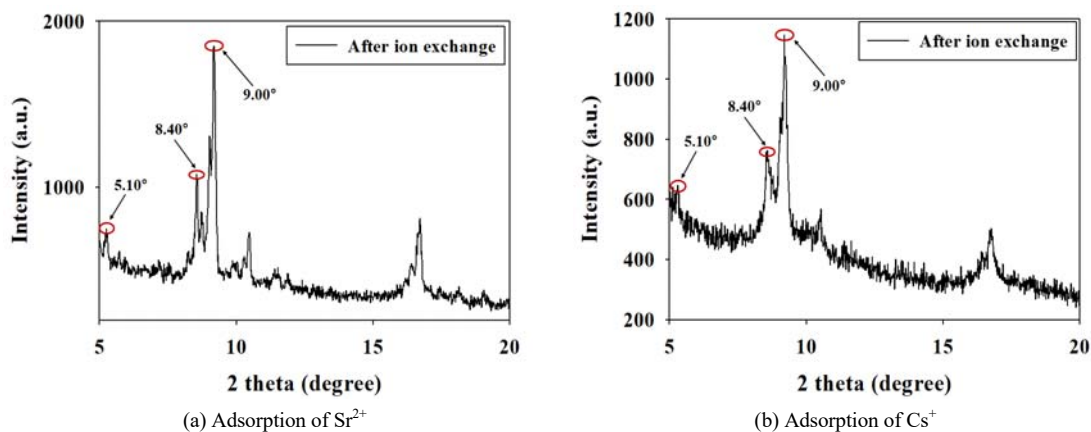


Fig. 9. XRD patterns of synthesized MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ after the adsorption of (a) Sr^{2+} and (b) Cs^+ ions.

(0.591 mmol/g), 74.5772 mg/g (0.561 mmol/g), 169.7383 mg/g (1.277 mmol/g)으로 산정되어 pH가 높을수록 최대흡착용량이 증가하는 경향을 보였다.

Park et al.(2013)은 무기 이온교환제인 ammonium molybdophosphate(AMP)와 자성을 가지는 산화철(iron oxides, IO)을 혼합하고, 유기 지지체인 polyacrylonitrile (PAN)을 결합하여 AMP/IO-PAN 복합체를 합성하고, 이를 스트론튬 및 세슘 이온 흡착에 적용한 연구결과에서 Langmuir 모델로 예측한 최대흡착용량이 각각 0.087 mmol/g, 0.655 mmol/g임을 보고하였다. 또한, Choi and Lee(2019)는 석탄 비산재로부터 합성한 Na-A 제올라이트를 스트론튬 및 세슘 이온 흡착에 적용하였으며, Langmuir 모델에 따른 최대흡착용량을 각각 1.6846 mmol/g과 1.2055 mmol/g으로 보고하였다. 선행 연구

결과와 비교해 볼 때, 본 연구에서 합성한 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 Cs^+ 이온 흡착용량은 제올라이트 계열 소재를 능가하여 매우 우수한 것으로 평가되었으며, Sr^{2+} 이온의 흡착용량은 제올라이트 계열 소재의 54% 정도로 평가되었다.

3.4. 흡착 후 소재 물성

합성 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 수중 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온 흡착 후 물성 분석을 실시하여 흡착 전후의 변화 양상을 파악하고, 수처리제로서의 안정성을 평가하였다. Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온 흡착 실험 후 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재에 대한 결정상과 결정상 회절 패턴을 확인하기 위해 X-선 회절분석기(XRD)를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온 흡착 후

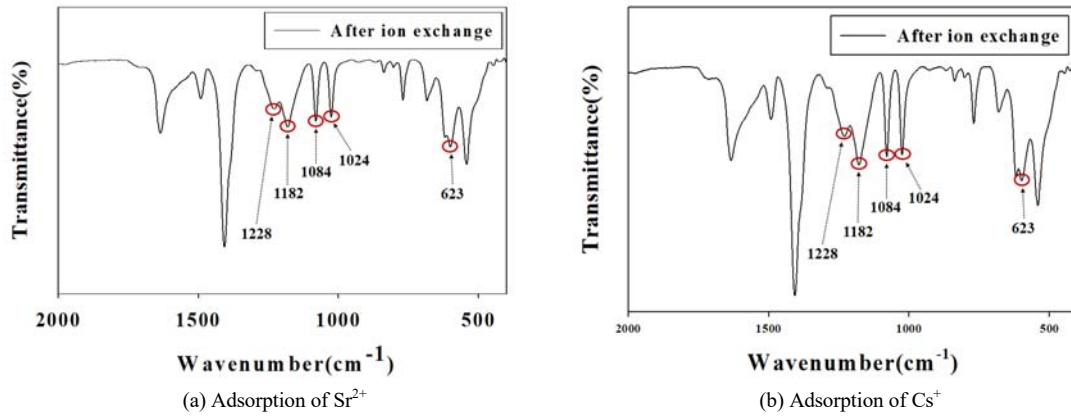


Fig. 10. FT-IR spectra of synthesized MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ after the adsorption of (a) Sr^{2+} and (b) Cs^{+} ions.

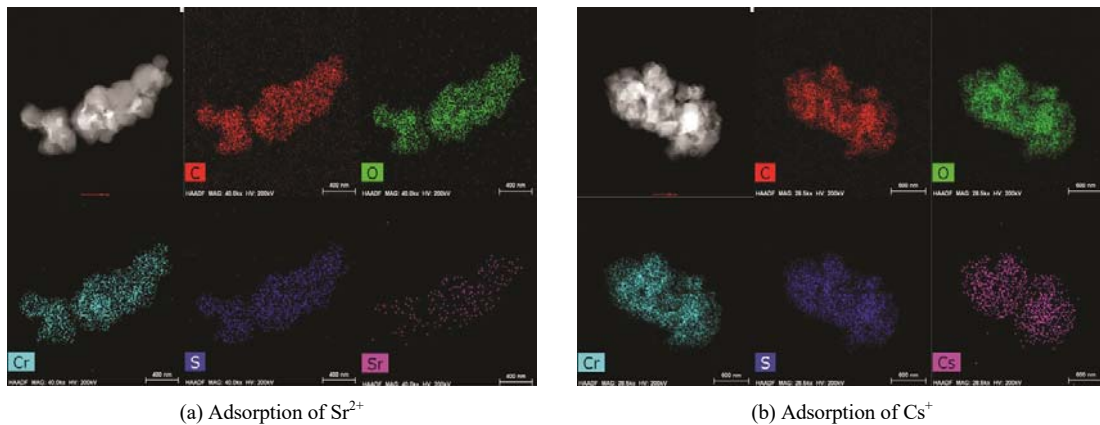


Fig. 11. HR-TEM and elemental mapping images of synthesized MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ after the adsorption of (a) Sr^{2+} and (b) Cs^{+} ions.

MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 XRD 피크 패턴을 살펴 보면, 전체적인 intensity는 흡착 전에 비해 감소하였지만, $2\theta = 5.10^\circ, 8.40^\circ, 9.00^\circ$ 에서 여전히 강한 회절 피크를 나타내고 있어 3 hr 흡착 진행 후에도 흡착 전 소재의 결정상이 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

흡착 후 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 화학물 성분들의 분자구조 분석을 위한 FT-IR 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Sr^{2+} 및 Cs^{+} 이온의 흡착 이후에도 흡착 이전 소재에서와 마찬가지로 1182 cm^{-1} 에서 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 대표적인 특성 피크인 O=S=O의 역대칭 진동이 확인되었으며, 1228 cm^{-1} 에서 대칭 신축 진

동이, 1084 cm^{-1} 에서 술폰산 치환의 면내 벤젠 고리 골격 진동 피크가 확인되었다. 또한 1024 cm^{-1} 에서 S-O의 강한 신축 진동 피크가, 623 cm^{-1} 에서 C-S의 신축 진동 피크가 확인되었다. 상기 결과로부터 3 hr 흡착 진행 후에도 소재의 화학물 성분 구조가 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

흡착 후 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 입자 형태 및 구성 성분을 확인하기 위한 HR-TEM 이미지와 구성 원소별 mapping 이미지 결과를 Fig. 11에 나타내었다. TEM 이미지를 통해 Sr^{2+} 및 Cs^{+} 이온의 흡착 이후에도 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재는 $0.2 \mu\text{m}$ 내외의 정육면체에

가까운 결정 형태를 잘 유지하고 있는 것으로 확인되었으며, 구성 원소별 mapping 이미지로부터 C, Cr, O 및 S의 소재 구성 성분과 함께 흡착된 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온을 확인할 수 있었다.

4. 결론

수중 핵종 이온 제거를 위한 다공성 MOFs 소재의 합성과 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온에 대한 흡착 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 수중 핵종 이온(Sr^{2+} 및 Cs^+) 제거를 위한 MOFs 소재로 MIL-101(Cr)에 술폰산기(-SO₃H)를 작용기로 도입한 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]를 성공적으로 합성할 수 있었다. 합성된 소재는 약 0.2~0.8 μm 범위의 다양한 크기 분포를 가지는 정육면체에 가까운 결정체로 확인되었으며, 비표면적은 1860.6 m²/g, 세공 부피는 1.089 cm³/g, 세공 크기는 2.341 nm로 분석되었다.

2) 합성 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl]를 적용한 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온 흡착분리능 평가 결과, 초기 pH가 높을수록 흡착량이 증가하는 결과를 보였으며, Langmuir 흡착등온 model에 잘 부합하는 흡착양상을 보였다. Langmuir model에 따른 최대흡착용량(Q⁰)은 Sr^{2+} 이온의 경우 초기 pH 3, 5.5~5.8, 10 조건에서 각각 35.0512 mg/g, 43.3504 mg/g, 79.7199 mg/g 으로, Cs^+ 이온의 경우 초기 pH 3, 5.3~5.6, 10 조건에서 각각 78.5800 mg/g, 74.5772 mg/g, 169.7383 mg/g으로 산정되어, 본 연구에서 합성한 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재의 Cs^+ 이온 흡착용량이 우수한 것으로 평가되었다.

3) 합성 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재의 수중 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온 흡착 후 물성 분석결과, 3 hr 흡착 진행 후에도 흡착 전 소재의 결정상 및 화학물 성분 구조가 잘 유지되었으며, C, Cr, O 및 S의 소재 구성 성분과 함께 흡착된 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온이 확인되었다. 이를 통해 본 합성 MOFs 소재의 수처리제로서의 안정성을 확인할 수 있었다.

4) 본 합성 MIL-101(Cr)-SO₃H_[HCl] 소재의 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온 흡착능과 수처리제로서의 안정성 평가 결과로부터 수중 방사성 핵종 제거를 위한 흡착제로서의 적용 가능성이 클 것으로 판단되며, 복합성분계에서 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온에 대한 선택도 평가와 선택적 흡착을 위한 소

재합성 연구가 추가적으로 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 및 2020년도 부산녹색환경지원센터 연구개발사업(20-4-10-11)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- Akiyama, G., Matsuda, R., Sato, H., Takata, M., Kitagawa, S., 2011, Cellulose hydrolysis by a new porous coordination polymer decorated with sulfonic acid functional groups, *Adv. Mater.*, 23, 3294-3297.
- Bernt, S., Guillermin, V., Serre, C., Stock, N., 2011, Direct covalent postsynthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid, *Chem. Commun.*, 47, 2838-2840.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P., 2008, A New zirconium inorganic guiding brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13850-13851.
- Celestian, A. J., Kubicki, J. D., Hanson, J., Clearfield, A., Parise, J. B., 2008, The mechanism responsible for extraordinary Cs ion selectivity in crystalline silicotitanate, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 11689-11694.
- Chitra, S., Shanmugamani, A. G., Shanmugamani, R., Kalavathi, S., Paul, B., 2017, Selective removal of cesium and strontium by crystalline silicotitanates, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 312, 507-515.
- Choi, J. H., Lee, C. H., 2019, Adsorption and desorption characteristics of Sr, Cs, and Na ions with Na-A zeolite synthesized from coal fly ash in low-alkali condition, *J. Environ. Sci. Int.*, 28, 561-570.
- Choi, J. H., Lee, C. H., 2020, Adsorption kinetic and isotherm characteristics of Mn ions with zeolitic materials synthesized from industrial solid waste, *J. Environ. Sci. Int.*, 29, 827-835.
- Dang, S., Ma, E., Sun, Z. M., Zhang, H., 2012, A Layer-structured Xu-MOF as a highly selective fluorescent probe for Fe³⁺ detection through a cation-exchange approach, *J. Mater. Chem.*, 22, 16920-16926.
- Duignan, M. R., Nash, C. A., 2010, Removal of cesium from

- savannah river site waste with spherical resorcinol formaldehyde ion exchange resin: experimental tests, *Sep. Sci. Technol.*, 45, 1828-1840.
- Fe'rey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surble', S., Margiolaki, I., 2005, A Chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science*, 309, 2040-2042.
- Feng, X., Ding, X., Jiang, D., 2012, Covalent organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6010-6022.
- Guo, H., Lin, F., Chen, J., Li, F., Weng, W., 2015, Metal-organic framework MIL-125(Ti) for efficient adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution, *Appl. Organomet. Chem.*, 29, 12-19.
- Ha, J. C., Song, Y. J., 2015, An Investigation of awareness on the Fukushima nuclear accident and radioactive contamination, *J. Rad. Prot. Res.*, 41, 7-14.
- Hassan, N. M., Adu-Wusu, K., 2005, Cesium removal from hanford tank waste solution using resorcinol-formaldehyde resin, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 23, 375-389.
- Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S. I., 2004, Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2334-2375.
- Lee, J. Y., Choi, J. H., 2018, Adsorption and photocatalytic degradation of dyes using synthesized metal-organic framework NH₂-MIL-101(Fe), *J. Environ. Sci. Int.*, 27, 611-620.
- Lee, Y., Kim, J., Ahn, W., 2013, Synthesis of metal-organic frameworks: a mini review, *Korean J. Chem. Eng.*, 30, 1667-1680.
- Ma, L., Xu, L., Jiang, H., Yuan, X., 2019, Comparative research on three types of MIL-101(Cr)-SO₃H for esterification of cyclohexene with formic acid, *RSC Adv.*, 9, 5692-5700.
- Park, Y., Kim, C., Shin, W. S., Choi, S. J., 2013, Sorptive removal of radionuclides (cobalt, strontium and cesium) using AMP/IO-PAN composites, *Journal of nuclear fuel cycle and waste technology*, 11, 259-269.
- Todd, T. A., Batcheller, T. A., Law, J. D., Herbst, R. S., 2004, Cesium and strontium separation technologies literature review, Idaho National Laboratory.
- Zang, Y., Shi, J., Zhang, F., Zhong, Y., Zhu, W., 2013, Sulfonic acid-functionalized MIL-101 as a highly recyclable catalyst for esterification, *Catal. Sci. Technol.*, 3, 2044-2049.
- Zhou, H. C., Long, J. R., Yaghi, O. M., 2012, Introduction to metal-organic frameworks, *Chem. Rev.*, 112, 673-674.
- Zhou, Y. X., Chen, Y. Z., Hu, Y., Huang, G., Yu, S. H., Jiang, H. L., 2014, MIL-101-SO₃H: A highly efficient brønsted acid catalyst for heterogeneous alcoholysis of epoxides under ambient conditions, *Chem. Eur. J.*, 20, 14976-14980.

-
- CEO. Joon-Yeob Lee
SEEDPARTONE Inc.
seedpartone@seedpartone.com
 - Professor. Jeong-Hak Choi
Department of Environmental Engineering, Catholic
University of Pusan
jhchoi@cup.ac.kr