

요 약 문

I. 연구개요

- 연구 과 제 명 : 방사성 폐액 내 핵종 제어용 금속-유기 골격 나노소재 제조 및 적용
- 연 구 기 간 : 2020. 03 ~ 2020. 12 (10개월)
- 연 구 기 관 : 부산가톨릭대학교 산학협력단
- 연 구 책 임 자 : 최 정 학 (부산가톨릭대학교 환경공학과 교수)
- 참 여 업 체 : 한국종합환경산업(주)
- 총 연 구 비 : 20,000천원
- 연구개발의 최종 목표 :
무기-유기 하이브리드 다공성 물질의 일종인 금속-유기 골격체(MOFs, metal-organic frameworks) 제조 및 이를 활용한 수중 스트론튬(Sr^{2+}) 및 세슘(Cs^+) 이온의 고선택적 흡착 제거기술 개발

II. 연구의 필요성 및 목적

- 부산/울산 지역을 중심으로 한 동남권과 경북 동해안 지역에 국내 원전의 76%가 밀집하고 있어 방사성 액체 폐기물의 안정적 처리를 위한 지역에서의 기술개발 및 투자가 절실히 필요하며, 부산 지역 내 원전인 고리1호기의 영구정지(폐로)가 결정됨에 따라 원전 제염/해체를 위한 고도의 요소기술 개발이 요구되고 있는 실정임
- 다수의 흡착제 및 이온교환 소재들이 대상 핵종 이온에 대한 선택성 및 분리 농축의 효율성 측면에서 단점과 한계를 보이고 있어, 이를 극복하기 위한 고선택/고효율성 흡착 소재 개발과 적용기술 개발이 필요함
- 이에 본 연구에서는 MOFs 소재의 환경적 응용 연구로, 수중 방사성 핵종 이온(Sr^{2+} , Cs^+)의 고효율/고선택적 분리를 위한 흡착제로서의 MOFs 소재 합성과 적용기술을 개발하고자 함

III. 연구의 내용 및 범위

- 1) MOFs 소재 선정 및 실험실 규모 합성
 - 문헌조사를 통한 핵종 이온 흡착 가능 MOFs 소재 선정 및 설계
 - Lab-scale 합성 시스템 구축 및 MOFs 소재 합성 제조
 - 합성 MOFs 소재의 물리화학적 특성 분석 수행 (XRD, SEM/EDX, TEM, FT-IR, BET 등)
- 2) 핵종 이온에 대한 흡착능 평가

- 수중 핵종 이온(Sr^{2+} , Cs^+)에 대한 분리 흡착능 및 흡착특성 평가
 - 회분식 단일성분계 흡착 및 복합성분계 경쟁흡착 실험을 통한 선택적 흡착능 및 흡착 특성 규명
- 3) 수처리제로서 소재의 안정성 검증 및 적용성 평가
- 수중 핵종 이온 흡착 후 소재의 물성 분석을 통한 안정성 검증
 - 소재 합성, 흡착능 평가, 안정성 검증 결과를 토대로 향후의 현장 기술적용성 종합 평가

IV. 연구결과

1. MOFs 소재 합성

수중 핵종 이온(Sr^{2+} , Cs^+) 흡착을 위한 MOFs 소재로 MIL-101(Cr) 계열의 소재를 선정하고, 여기에 술폰산기(sulfonic acid groups, $-\text{SO}_3\text{H}$)를 작용기로 도입한 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 를 합성하였다. 합성된 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 XRD 분석 결과, $2\theta = 5.10^\circ$, 8.40° , 9.00° 에서 강한 회절 피크를 나타내었으며, 이는 각각 531, 882 및 911의 결정면 회절(crystal-plane diffraction)에 해당되는 것으로 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 에서 작용기가 도입되지 않은 MIL-101(Cr)의 전형적인 회절 피크 양상으로 확인되었다. 또한, 합성된 소재의 FT-IR 분석 결과, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, $\text{S}-\text{O}$, $\text{C}-\text{S}$ 의 진동 피크들을 확인할 수 있었으며, 상기 결과로부터 술폰산기($-\text{SO}_3\text{H}$)가 접목된 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

FE-SEM 및 TEM 분석을 통해 합성된 소재는 약 $0.2\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 범위의 다양한 크기 분포를 가지는 결정체로 확인되었으며, 입자의 모양은 다소 불규칙적이기는 하나 정육면체에 가까운 결정체로 합성된 것을 확인할 수 있었다. EDS 분석 결과로부터 합성 소재는 C, Cr, O 및 S 원소로 이루어져 있음을 확인하였으며, 구성 원소별 mapping 이미지 결과를 통해서도 동일한 원소로 구성되어 있음을 확인하였다. 합성 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 비표면적은 $1860.6\ \text{m}^2/\text{g}$, 세공 부피는 $1.089\ \text{cm}^3/\text{g}$, 세공 크기는 $2.341\ \text{nm}$ 로 분석되었다.

2. 스트론튬(Sr^{2+}) 및 세슘(Cs^+) 이온의 흡착능 평가

합성 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재를 이용한 스트론튬(Sr^{2+}) 및 세슘(Cs^+) 이온에 대한 흡착 실험결과, 약 180 min이 지나 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났으며, 흡착속도 모델 해석 결과, 유사 2차 흡착속도식에 더 잘 맞는 것으로 평가되었다. 유사 2차 속도식에 따른 속도상수(k_2)는 Sr^{2+} 이온의 경우 $0.0139\ \text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$, Cs^+ 이온의 경우 $0.0032\ \text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ 으로 나타나 Sr^{2+} 이온의 흡착이 더 빠르게 진행되어 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다.

pH 변화에 따른 등온흡착 실험결과, 초기 pH가 높을수록 흡착량이 증가하는 결과를 보였으며, 흡착 양상은 Langmuir 흡착등온 model에 잘 부합하는 것으로 평가되었다. Langmuir model에 따른 최대흡착용량(Q)은 Sr^{2+} 이온의 경우 초기 pH 3, 5.5~5.8, 10 조건에서 각각 $35.0512\ \text{mg}/\text{g}$ ($0.400\ \text{mmol}/\text{g}$), $43.3504\ \text{mg}/\text{g}$ ($0.495\ \text{mmol}/\text{g}$), $79.7199\ \text{mg}/\text{g}$ ($0.910\ \text{mmol}/\text{g}$)으로, Cs^+ 이온의 경우 초기 pH 3, 5.3~5.6, 10 조건에서 각각

78.5800 mg/g (0.591 mmol/g), 74.5772 mg/g (0.561 mmol/g), 169.7383 mg/g (1.277 mmol/g)으로 산정되었다.

복합성분계 경쟁흡착에서 배경이온의 존재 시 Sr^{2+} 과 Cs^+ 이온의 흡착량은 단일성분 흡착에 비해 각각 35~78%, 15~51% 수준으로 나타났으며, 배경이온의 존재 조건에 따라 Sr^{2+} 과 Cs^+ 이온의 제거율은 다양한 양상으로 나타남을 확인할 수 있었다.

3. 흡착 후 소재 물성분석 결과

합성 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}_{[\text{HCl}]}$ 소재의 수중 Sr^{2+} 및 Cs^+ 이온 흡착 후 XRD 및 FT-IR을 이용한 물성 분석결과, 3 hr 흡착 진행 후에도 흡착 전 소재의 결정상 및 화합물 성분 구조를 잘 유지하는 것으로 나타났으며, HR-TEM 이미지와 구성 원소별 mapping 결과에서 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.

V. 연구결과의 활용계획

- 본 MOFs 소재의 합성 및 핵종 제어기술을 지역 내 방사성 액체 폐기물의 안정적 처리와 원전 제염/해체를 위한 요소기술로 활용할 수 있음
- 핵종 이온뿐만 아니라 중금속 및 다양한 유무기 오염물질(염료, PPCPs 등 포함)에 적용할 수 있는 MOFs 소재의 후속 개발 연구가 진행될 수 있으며, 이에 따른 관련 연구개발 분야에 상당한 파급효과가 예상됨
- 수처리 분야뿐만 아니라 자원 확보 측면에서 다양한 유가금속 흡착 및 회수 분야에서도 뛰어난 응용 특성을 보일 것으로 예상되며, 금속, 산화물, 고분자, 바이오 분자 등 다른 소재와의 복합화를 통한 고선택적 나노복합체의 제조 및 활용이 가능할 것으로 기대됨
- 본 연구를 기반으로 향후 MOFs 소재를 활용한 다양한 환경적 응용 연구(대기오염제어(산업공정, 공공실내, 독가스), 산업폐수처리, 토양 및 지하수오염 복원 등)로 그 저변을 확대시킬 수 있을 것으로 기대됨