

ORIGINAL ARTICLE

## D2EHPA를 Polysulfone으로 고정화하여 제조한 고체상 추출제에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거

감상규, 전진우<sup>1)</sup>, 이민규<sup>1)\*</sup>

제주대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>부경대학교 화학공학과

### Removal of Cu(II) and Pb(II) by Solid-Phase Extractant Prepared by Immobilizing D2EHPA with Polysulfone

Sang-Kyu Kam, Jin-Woo Jeon<sup>1)</sup>, Min-Gyu Lee<sup>1)\*</sup>

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

<sup>1)</sup>Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

#### Abstract

PS-D2EHPA beads were prepared by immobilizing di-2-ethylhexyl-phosphoric acid (D2EHPA) with polysulfone (PSf). The removal experiments of Cu(II) and Pb(II) by the prepared PS-D2EHPA beads were conducted batchwise. The removal efficiency of Cu(II) and Pb(II) by PS-D2EHPA beads was increased with increasing pH of solution. The removal rate of Cu(II) and Pb(II) was well described by the pseudo-second-order kinetic model. The maximum removal capacity of Cu(II) and Pb(II) obtained from Langmuir isotherm were 2.58 mg/g and 12.63 mg/g, respectively. External mass transfer coefficients for the removal of Cu(II) and Pb(II) by PS-D2EHPA beads were obtained  $0.61 \times 10^{-2} \sim 5.87 \times 10^{-2}$  /min and  $1.55 \times 10^{-2} \sim 8.53 \times 10^{-2}$  /min, respectively and diffusion coefficients were obtained  $1.32 \times 10^{-4} \sim 3.98 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/min and  $1.80 \times 10^{-4} \sim 2.28 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/min, respectively.

**Key words** : D2EHPA, Polysulfone, Immobilization, Cu(II), Pb(II), Extractant

#### 1. 서론

산업의 발전으로 인하여 여러 산업 분야에서 배출되는 폐수 중에 함유된 Cu(II)나 Pb(II) 등의 중금속은 생물학적 분해가 어렵기 때문에 수중 생태계를 오염시키는 원인이 되고 있으며, 이러한 중금속이 인간에게 노출되는 경우에는 빈혈이나 간염과 같은 질병을 유발하는 것으로 알려져 있다(Cui 등, 2013).

수중의 중금속 이온을 제거하기 위한 방안으로 일반적으로 산업분야에서는 액-액 추출법이 많이 사용되고 있다. Mishra와 Devi(2011)는 추출제 Cyanex 921이 수중의 Cu(II)를 효과적으로 제거할 수 있다고 하였으며, Sarangi 등(2007)은 추출제 tri-n-butyl phosphate(TBP), LIX 84I 및 Cyanex 923 등을 사용한 연구에서 각 추출제가 수중의 Cu(II), Fe(III), Zn(II)을 효과적으로 제거할 수 있다고 하였다. Ren 등(2007)은 추출제 di-(2-

Received 7 August, 2014; Revised 27 August, 2014;

Accepted 2 September, 2014

\*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
Phone: +82-51-629-6435  
E-mail: mglee@pknu.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.

ethylhexyl) phosphoric acid(D2EHPA)가 수중의 Cu(II) 효과적으로 제거할 수 있다고 하였으며, Belkhouche 등(2005)은 추출제 D2EHPA를 사용한 경우에 Ni(II)와 Cu(II)의 반응기작과 제거특성에 대해 살펴보았다. 이러한 추출제들 중에서 특히 D2EHPA는 수중의 Cu(II)와 Pb(II)와 같은 중금속 이온을 제거하는데 높은 효율과 선택성을 가지는 것으로 알려져 있으며, 상업적으로도 널리 사용되고 있다. 그러나 액-액 추출은 많은 양의 유기용매를 필요로 하며, 수중으로 유기용매가 유출되는 문제를 가지고 있다(Ochoa 등, 2006).

이러한 점을 보완하기 위하여 최근에는 추출제를 다공성 구조의 고분자 매트릭스내에 고정화하여 사용하는 연구가 되고 있다. 최근 Yang 등(2004)은 추출제 D2EHPA를 고분자 물질인 polysulfone (PSf)에 고정화시킨 크기가 80  $\mu\text{m}$ 의 마이크로캡슐을 제조 가능하였고, 제조한 PS-D2EHPA 마이크로캡슐에 의해 Cu(II)의 제거가 가능하였다고 하였다. 또한 Ciopec 등(2011)은 PSf 내에 D2EHPA를 고정화하여 제조한 PS-D2EHPA 마이크로캡슐로 Cu(II)의 제거실험을 수행하고 속도식과 등온식을 적용하여 검토하였다. 그러나 이와 같이 고정화하여 마이크로캡슐로 만들어 사용하는 경우에 유기용매의 유출은 막을 수 있으나 마이크로 캡슐은 입자의 크기가 작아 상분리나 다루기가 용이하지 않고, 연속 운전시에 압력강하 등의 문제가 발생할 수 있으므로 현장 적용시에는 마이크로캡슐보다는 크기가 큰 비드를 만들어 사용하는 것이 보다 효과적일 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 PSf로 D2EHPA를 고정화한 비드를 제조하였으며, 현미경 사진으로부터 제조한 PS-D2EHPA 비드의 외형 및 절단면을 관찰하였다. 그리고 Cu(II)와 Pb(II)의 제거 실험결과를 유사 2차 속도식과 Langmuir 등온식에 적용하여 검토하였으며, 물질 전달 계수와 확산 계수를 구하였다. 또한, 용액의 pH 변화에 따른 Cu(II)와 Pb(II)의 제거에 미치는 영향을 살펴 보았다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 연구에서 PSf는 Sigma-Aldrich에서, D2EHPA는 IS Chemical에서 구입하여 사용하였다. 용매인 1-Methyl

-2-pyrrolidone(NMP)와 에탄올은 삼전화학에서 1급 시약을 구입하여 사용하였다.

Cu(II)와 Pb(II) 용액은  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, EP)와  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Samchun, EP)를 초순수(Milli-Q Millipore 18.2  $\text{M}\Omega^1\text{cm}^{-1}$  conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 모액을 제조하여 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

실험에 사용한 PS-D2EHPA 비드는 100 mL 비커에 NMP 10 mL를 넣고 PSf를 일정량 용해시킨 후에 D2EHPA를 넣고 균일하게 혼합되도록 충분히 교반하였다. 혼합된 슬러리는 직경이 1 mm인 주사기를 사용해 증류수 150 mL와 에탄올 350 mL 혼합액에 떨어뜨려 PS-D2EHPA 비드를 제조한 다음에 증류수로 수차례 세척하여 사용하였다. Cu(II)와 Pb(II)의 제거 실험은 회분식으로 수행하였다. 250 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 Cu(II)와 Pb(II) 용액 100 mL를 넣은 후 PS-D2EHPA 비드 5 g을 넣고 수평 진탕기(Johnsam Co., Js-Fs-2500)를 사용하여 170 rpm에서 교반하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. Cu(II)와 Pb(II)의 농도는 원자흡광광도계(Shimadzu, AA-7000)를 사용하여 분석하였다. 용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH 미터(Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다.

제조한 PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거량은 다음과 같이 계산하였다.

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

여기서,  $q_t$ 는 제거량(mg/g),  $C_0$ 는 용액의 초기농도(mg/L),  $C_t$ 는 시간 t에서 용액의 농도(mg/L), V는 용액의 부피(mL), 그리고 W는 사용한 PS-D2EHPA 비드의 무게(g)이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 제조한 PS-D2EHPA 비드의 구조

Fig. 1은 PS-D2EHPA 비드의 표면과 내부의 구조를 알아보기 위하여 비드의 외형과 절단면을 현미경(SV-55,

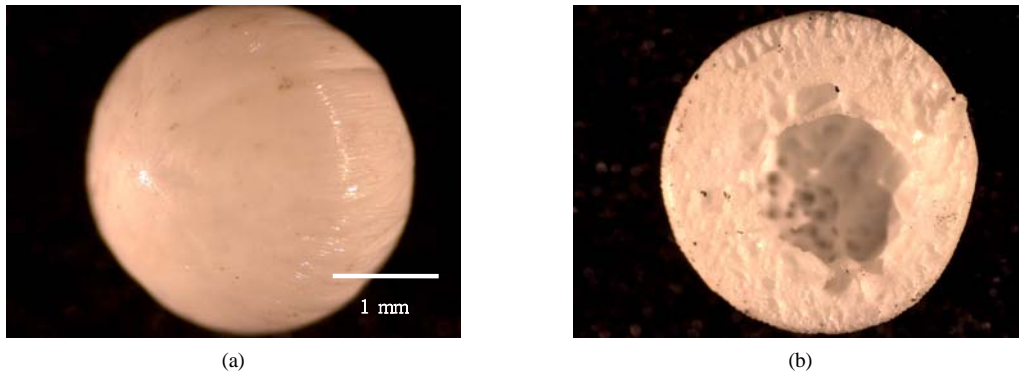


Fig. 1. Microscope images of the (a) entire PS-D2EHPA bead and (b) cross-section of PS-D2EHPA bead.

SOMETECH)으로 60배 배율로 촬영하여 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 PS-D2EHPA 비드의 직경은 약 2.5 mm인 구형의 형태를 가졌다. Fig. 1(b)는 PS-D2EHPA 비드의 절단면을 현미경 촬영한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 PS-D2EHPA 비드가 경화되는 과정에서 D2EHPA는 물과 에탄올 혼합액으로 확산되지 않고 비드 내부 공간에 남게 되며, NMP는 비드 내부에서 외벽을 통과하여 용액으로 확산됨에 따라 외벽은 용액의 유통이 원활한 다공성 구조가 형성되는 것으로 생각된다.

### 3.2. pH의 영향

Fig. 2는 화학평형모델 프로그램인 Visual MINTEQ (Ver 3.0)를 사용하여 pH에 따라 수중에 존재하는

Cu(II)와 Pb(II)의 이온종의 분포를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH 5 이하에서는 Cu(II)와 Pb(II)가 자유이온의 상태로 존재하지만, pH 6 이상으로 높아짐에 따라 Cu(II)와 Pb(II)의 자유이온은 급격히 감소하고 착화합물 형태로 존재하였다. 즉, Cu(II)의 경우에는  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  형태의 착이온과  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  및  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 와 같은 착화합물 형태로 존재하며, Pb(II)의 경우에는  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}_2(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ ,  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})$  및  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 와 같은 수화물 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거에 있어서 pH 영향을 살펴보기 위한 실험은 Cu(II)와 Pb(II)가 자유이온 상태로 존재하는 pH 2~5 범위에서 수행하였다.

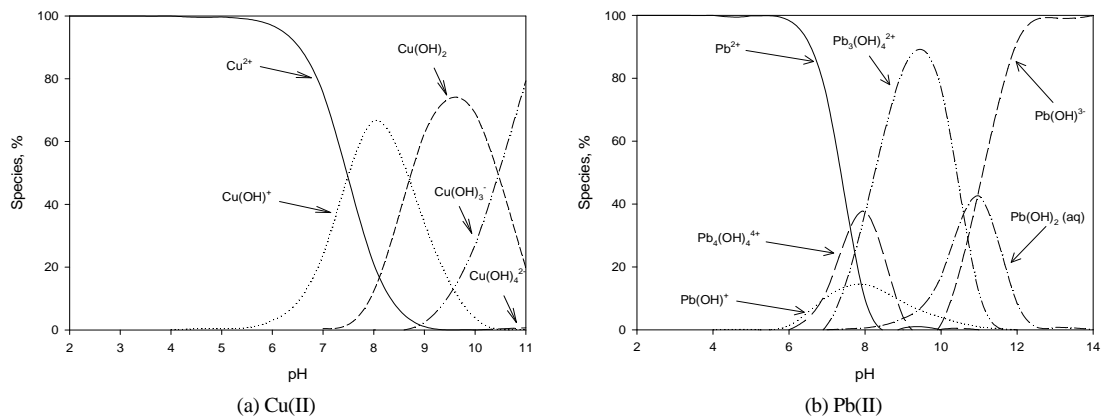
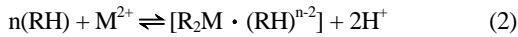


Fig. 2. Distribution of (a) Cu(II) and (b) Pb(II) species as a function of pH.

일반적으로 추출제 D2EHPA에 대한 2가 금속(M)의 추출반응은 식 (1)과 같이 일어난다(Fatmehsari 등, 2009).



여기서, RH는 추출제, n은 추출제의 분자 개수,  $M^{2+}$ 은 2가 금속이온이다.

Fig. 3은 Cu(II)의 농도를 10 mg/L, Pb(II)의 농도가 100 mg/L로 일정하게 하고서 pH 변화에 따른 제거량을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 전체적으로는 pH가 증가함에 따라 Cu(II)와 Pb(II)의 제거량이 증가하였으며, pH 4이상에서는 Cu(II)의 제거량은 0.65 mg/g으로 일정하였으나, Pb(II)의 제거량은 pH가 증가함에 따라 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 pH 3 이하에서는 Cu(II)와 Pb(II)의 제거량이 크게 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 pH가 낮아짐에 따라 수소 이온의 양이 증가하게 되어 식 (2)에서 역반응이 정반응보다 더 우세하기 때문인 것으로 생각된다.

3.3. 시간에 따른 영향

Fig. 4는 Cu(II)와 Pb(II) 용액의 초기농도를 달리하여 운전한 경우에 시간에 따른 Cu(II)와 Pb(II)의 농도변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Cu(II)와 Pb(II)의 제거는 초기 20 min 까지는 매우 빠르게 진행되며, 그 이후에는 서서히 감소하다가 60 min에서 평형

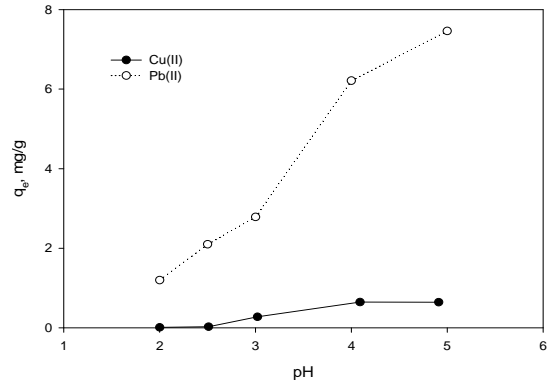
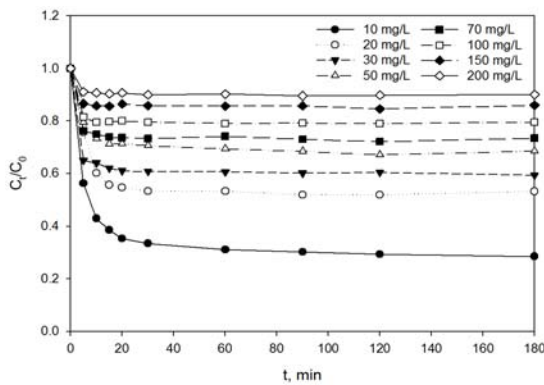


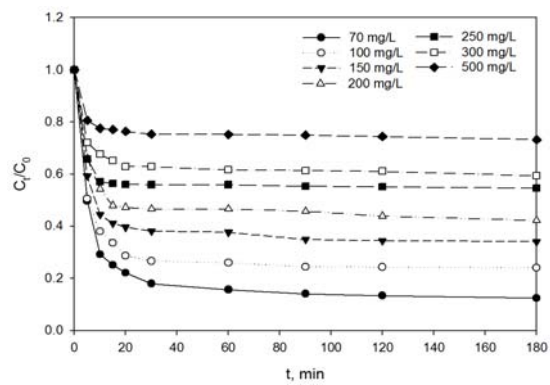
Fig. 3. Effect of pH on Cu(II) and Pb(II) removal capacity by PS-D2EHPA beads (initial concentration = 10 mg/L for Cu(II) and 100 mg/L for Pb(II), PS-D2EHPA beads = 5 g/0.1 L, temperature = 20oC).

에 도달하였다. 이 결과는 Ciopec 등(2011)이 PS-D2EHPA 마이크로캡슐을 제조하여 수행한 Cu(II)의 제거 연구에서는 평형 도달시간이 300 min으로써 본 연구에서 제조한 비드의 경우에 평형에 더 빠르게 도달하는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 제조한 PS-D2EHPA 비드의 크기가 Ciopec 등(2011)이 제조한 마이크로 캡슐에 비하여 더 크고, 많은 기공들이 형성된 구조를 가져 용액이 원활하게 유통될 수 있는 구조를 가지기 때문인 것으로 생각된다.

PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거 실험 결과를 유사 2차 속도식에 적용하여 검토하였다. 유사 2차 속도식은 다음과 같이 정의된다.



(a) Cu(II)



(b) Pb(II)

Fig. 4. Variation of concentration as a function of time for the (a) Cu(II) and (b) Pb(II) removal by PS-D2EHPA beads (PS-D2EHPA beads = 5 g/0.3 L, temperature = 20oC).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

여기서  $k_2$ 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

Fig. 5은 Fig. 4의 결과를 식 (3)에 적용하여 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거 속도를 유사 2차 속도식에 적용한 경우에  $r^2$  값은 각각 0.994~0.999 및 0.969~0.999로써 PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거는 유사 2차 속도식에 잘 만족하는 것으로 나타났다.

일반적으로 PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II) 및 Pb(II)의 제거과정에서 PS-D2EHPA 입자내부로 흡착질인 Cu(II) 및 Pb(II)의 확산과정을 고찰해보면, 흡착과정은 외부물질전달, 입자 내 세공확산, 그리고 흡착반응 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 흡착반응은 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 물질전달 저항과 세공확산 저항이 총괄 속도를 지배한다고 할 수 있다. 따라서 외부물질전달 및 입자 내 세공확산계수를 구하여 검토하였다.

PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II) 및 Pb(II)의 제거과정에서 외부물질전달 계수를 McKay가 제안한 다음과 같은 물질전달 속도식을 사용하여 구하였다(Daifullah 등, 2007).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK_L}\right) = \ln\frac{mK_L}{1+mK_L} - \frac{1+mK_L}{mK_L} k_f a t \quad (4)$$

여기서  $m$ 은 단위 부피당 흡착제의 양(g/L),  $K_L$ 은 Langmuir 식에서 얻은  $q_m$ 과  $k_L$ 의 곱이며,  $k_f a$ 는 외부물질전달계수(1/min)이고  $a = 6m/(d_p \rho(1-\epsilon))$ 는 단위 부피당 비드의 표면적( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ),  $d_p$ 는 비드의 평균 직경(cm),  $\rho$ 는 비드의 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\epsilon$ 은 비드의 공극률(-)이다.

Table 1은 식 (4)에서 기울기로부터 구한 외부물질전달계수( $k_f a$ )를 나타낸 것이다. Table 1에 보듯이 Cu(II)의 경우  $k_f a$  값은  $0.61 \times 10^{-2} \sim 5.87 \times 10^{-2}$  /min이었고, Pb(II)는  $1.55 \times 10^{-2} \sim 8.53 \times 10^{-2}$  /min으로 서로 유사하였다. 이 결과를 Sljivic 등(2011)이 제올라이트를 흡착제를 사용하여  $\text{Cu}^{2+}$ 를 흡착시에 물질전달계수가  $1.91 \times 10^{-3} \sim 3.70 \times 10^{-3}$  /min인 것과 비교시에 외부물질전달계수가 약 10배 큰 값을 보였다. 또한, Cu(II)와 Pb(II)의 농도가 증가함에 따라  $k_f a$  값은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 PS-D2EHPA 비드에 의해 Cu(II)와 Pb(II)가 제거되면서  $\text{H}^+$ 가 떨어져 나오며, PS-D2EHPA 비드의 경계층으로부터 떨어져 나온  $\text{H}^+$ 는 양이온인 Cu(II) 및 Pb(II)와 정전기적으로 반발을 하게 되므로 막 저항이 증가하게 되어  $k_f a$  값이 감소하는 것으로 생각된다(Sljivic 등, 2011). 또한 Table 1에서 보면 Cu(II)와 Pb(II)의  $k_f a$  값의 감소폭은 고농도 구간인 경우보다 저농도 구간에서 더 큰 것으로 나타났다. 이는 PS-D2EHPA 비드의 이온교환 자리가 제한되어 있으며, 이온교환에 의해 떨어져 나온  $\text{H}^+$  양이 일정하기 때문에 Cu(II)와 Pb(II)의 농도가 계속 증가하여도 막저항에 따른 영향이

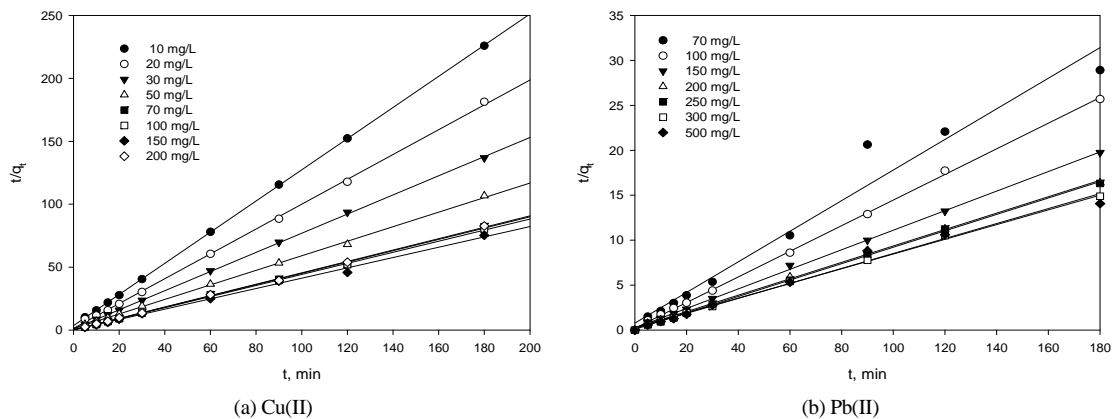


Fig. 5. Pseudo-second-order kinetic plots for (a) Cu(II) and (b) Pb(II) removal by PS-D2EHPA beads.

작아짐에 따라  $k_f$  값의 감소폭은 줄어드는 것으로 생각된다. 또한 Sljivic 등(2011)이 제올라이트를 흡착제를 사용하여  $\text{Cu}^{2+}$ 를 흡착시에 물질전달계수가  $1.910 \times 10^{-8} \sim 3.70 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{min}$ 인 것과 비교시에 확산이 매우 빠르게 일어나는 것을 알 수 있었다.

PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거과정에서 확산계수는 다음과 같은 Boyd 속도식을 사용하여 계산하였다.

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad (5)$$

여기서, F는 시간 t에서  $q_t$ 와  $q_e$ 의 비를 나타낸다. 식 (5)는 다음과 같이 된다.

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (6)$$

여기서, B는  $\pi^2 D_e/d_p^2$ ,  $D_e$ 는 확산계수( $\text{cm}^2/\text{min}$ )이다.

확산계수( $D_e$ )는 식 (6)에 의거하여 Bt와 t를 도시한 그래프의 기울기에서 B를 구하고, B로부터 구한 Cu(II)와 Pb(II)의  $D_e$  값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서

보는 바와 같이 PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의  $D_e$  값은 각각  $1.32 \times 10^{-4} \sim 3.98 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$  및  $1.80 \times 10^{-4} \sim 2.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 유사하였다. 이러한 결과는 Sljivic 등(2011)이 제올라이트를 흡착제를 사용하여  $\text{Cu}^{2+}$ 를 흡착시에 확산계수가  $0.120 \times 10^{-8} \sim 9.646 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ 인 것과 비교시에 확산이 매우 빠르게 일어나는 것을 알 수 있었다.

### 3.4. 등온식

PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 평형 실험 결과를 Langmuir 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

여기서,  $q_m$ 은 최대 제거량( $\text{mg}/\text{g}$ ),  $q_e$ 는 평형 제거량( $\text{mg}/\text{g}$ ),  $C_e$ 는 평형농도( $\text{mg}/\text{L}$ ),  $k_L$ 은 Langmuir 상수( $\text{L}/\text{mg}$ )이다.

Fig. 6에서 심볼은 Fig. 4에서 구한 Cu(II)와 Pb(II)의 평형 농도와 평형 제거량의 관계를 나타낸 것이며, 그림

**Table 1.** External mass transfer coefficients and diffusion coefficients for Cu(II) and Pb(II) removal by PS-D2EHPA beads

Ions	Concentration, $C_0$ (mg/L)	External mass transfer coefficient, $k_f a \times 10^2$ (1/min)	Diffusion coefficient, $D_e \times 10^4$ ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )
Cu(II)	10	5.87	1.32
	20	4.61	1.81
	30	2.61	1.70
	50	2.11	1.40
	70	1.73	1.74
	100	1.34	2.37
	150	0.91	3.98
	200	0.61	1.80
Pb(II)	70	8.53	1.34
	100	6.23	1.39
	150	5.37	1.54
	200	4.49	1.55
	250	3.36	2.28
	300	2.49	1.27
	500	1.55	1.29

에서 실선은 식 (7)로부터 계산한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Cu(II)와 Pb(II)의 제거 실험결과를 Langmuir 식에 적용한 경우에 결정계수( $r^2$ )는 Cu(II)와 Pb(II)에 대해 각각 0.952 및 0.978로 Langmuir 등온식에 잘 부합하였다. Langmuir 등온식으로 부터 구한 Cu(II)와 Pb(II)의 최대 제거량은 각각 2.58 mg/g 및 12.63 mg/g이었으며, Pb(II)의 제거량이 Cu(II)의 경우보다 약 5배 더 높았다. 이는 양이온의 이온교환은 쿨롬의 법칙에 따라서 전기음성도에 의해 영향을 받게 되는데(Mustafa 등, 2010), Cu(II)는 전기음성도 값이 1.90 이고, Pb(II)의 전기 음성도 값은 2.33으로 전기음성도 값이 높은 Pb(II)가 Cu(II)보다 PS-D2EHPA 비드 상의  $H^+$  이온과 더 쉽게 교환(식 (2) 참조)이 일어나기 때문으로 생각된다. 또한 Ciopec 등(2011)이 PS-D2EHPA 마이크로캡슐을 사용한 경우에 Cu(II)의 제거량은 2.8 mg/g으로써 본 연구에서 제조한 PS-D2EHPA 비드를 사용한 경우에 Cu(II)의 제거량과 유사한 것으로 나타났다.

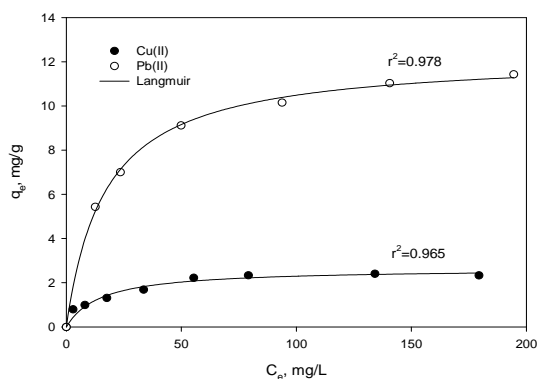


Fig. 6. Langmuir isotherm plots for Cu(II) and Pb(II) removal by PS-D2EHPA beads.

#### 4. 결론

본 연구에서는 추출제인 D2EHPA를 PS로 고정화한 PS-D2EHPA 비드를 제조하여 Cu(II)와 Pb(II)의 제거특성을 비교하였다. 실험범위에서는 용액의 pH가 증가함에 따라 PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거효율이 증가하였다. PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거는 60 min에 평형에 도달하였으

며, Cu(II)와 Pb(II)의 제거속도는 유사 2차 속도식에 잘 부합하였다. PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 제거과정에서 외부물질전달계수는 각각  $0.61 \times 10^{-2} \sim 5.87 \times 10^{-2}$  /min 및  $1.55 \times 10^{-2} \sim 8.53 \times 10^{-2}$  /min이었고, 확산계수는 각각  $1.32 \times 10^{-4} \sim 3.98 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/min 및  $1.80 \times 10^{-4} \sim 2.28 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/min이었다. PS-D2EHPA 비드에 의한 Cu(II)와 Pb(II)의 평형 실험 결과는 Langmuir에 잘 부합하였으며, Cu(II)와 Pb(II)의 최대 제거량은 각각 2.58 mg/g 및 12.63 mg/g으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 제조한 PS-D2EHPA 비드는 Cu(II)와 Pb(II)의 제거에 용이할 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

- Belkhouche, N. E., Didi, M. A., Vellemin, D., 2005, Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 23, 677-693.
- Ciopec, M., Davidescu, C. M., Negrea, A., Lupa, L., Negrea, P., Popa, A., 2011, Di-2-ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules for Cu(II) extraction, *Chem. Bull.*, 56, 43-46.
- Cui, L., Meng, Q., Bi, H., Zhou, L., Ye, Z., 2013, Simultaneous removal of Pb(II) and chemical oxygen demand from aqueous solution using immobilized microorganisms on polyurethane foam carrier, *Korean J. Chem. Eng.*, 30, 1729-1734.
- Daifullah, A. A. M., Yakout, S. M., Elreefy, S. A., 2007, Adsorption of fluoride in aqueous using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *J. Hazard. Mater.*, 147, 633-643.
- Fatmehsari, D. H., Darvishi, D., Etemadi, S., Hollagh, A. R. E., Alamdari, E. K., Salardini, A. A., 2009, Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co, and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach, *Hydrometallurgy*, 98, 143-147.
- Mishra, S., Devi, N., 2011, Extraction of copper(II) from hydrochloric acid solution by Cyanex 921, *Hydrometallurgy*, 107, 29-33.
- Mustafa, S., Shah, K. H., Naeem A., Ahmad T., Waseem M., 2010, Counter-ion effect on the kinetics of chromium (III) sorption by Amberlyst.15 in  $H^+$ ,  $Li^+$ ,

- Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup> forms, *Desalination*, 264, 108-114.
- Ochoa, N. A., Illanes, C., Marchese, J., Basualto, C., Valenzuela, F., 2006, Preparation and characterization of polymeric microspheres for Cr(VI) extraction, *Sep. Purif. Technol.*, 52, 39-45.
- Ren, Z., Zhang, W., Meng, H., Liu, Y. M., Dai, Y., 2007, Extraction equilibria of copper(II) with D2EHPA in kerosene from aqueous solutions in acetate buffer media, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 438-441.
- Sarangi, K., Parhi, P. K., Padhan, E., Palai, A. K., Nathsarma, K. C., Park, K. H., 2007, Separation of iron (III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923, *Sep. Purif. Technol.*, 55, 44-49.
- Sljivic, M., Smiciklas, I., Plecas, I., Pejanovic, S., 2011, The role of external and internal mass transfer in the process of Cu<sup>2+</sup> removal by natural mineral sorbents, *Environ. Technol.*, 32, 933-943.
- Yang, W. W., Luo, G. S., Wu, F. Y., Chen, F., Gong, X. C., 2004, Di-2-ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules, *React. Funct. Polym.*, 61, 91-99.