

ORIGINAL ARTICLE

Polysulfone에 Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid(D2EHPA)와 tri-butyl-phosphate(TBP)를 고정화하여 제조한 고체상 추출제에 의한 Sr(II)의 제거특성

감상규 · 전진우¹⁾ · 이민규^{1)*}

제주대학교 환경공학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과

Removal Characteristics of Sr(II) by Solid-Phase Extractant Prepared by Immobilizing Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) and Tri-butyl-phosphate (TBP) in Polysulfone

Sang-Kyu Kam, Jin-Woo Jeon¹⁾, Min-Gyu Lee^{1)*}

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

¹⁾Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

The feasibility of PS-D2EHPA/TBP beads prepared by immobilizing two extractants D2EHPA and TBP in polysulfone to remove Sr(II) from aqueous solution was investigated in batch system. Batch experiments were carried out to study equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics. Equilibrium data were fitted using Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Dubinin-Radushkevich equation models at temperatures of 298 K, 313 K, and 328 K. The removal capacity of Sr(II) by PS-D2EHPA/TBP beads obtained from Langmuir model was 2.41 mg/g at 298 K. The experimental data were well represented by pseudo-second-order model. The removal process of Sr(II) by PS-D2EHPA/TBP beads prepared in this study was found to be feasible, endothermic, and spontaneous.

Key words : Strontium, Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), Tri-butyl-phosphate (TBP), Extractant, Immobilization, Polysulfone

1. 서론

2011년 일본 후쿠시마 제 1 원자력 발전소 사고로 인하여 많은 양의 방사능 오염물질이 수중으로 유입되어 수중 생태계를 파괴하고 있다. 방사능 오염물질 중 스트론튬은 신체의 세포와 결합하여 백혈병, 빈혈, 유전적 변화 등의 질병을 일으키는 물질로 알려져 있다(Wang 등,

2009). 따라서 수중으로부터 방사능 오염물질을 효과적으로 제거하기 위한 연구가 필요한 실정이다.

일반적으로 수중의 Sr(II)와 같은 물질을 제거하는 데는 침전(Kurbatova 등, 2007), 이온교환(Dietz 등, 2001), 용매추출(Kocherginsky 등, 2002) 및 흡착(Chegrouche 등, 2009) 등의 방법들이 사용되고 있다. 이들 방법 중 용매추출은 높은 선택성을 가지고 제거속도가 빠르기 때문

Received 29 August, 2014; Revised 8 October, 2014;

Accepted 15 October, 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.

에 수중의 중금속 이온을 제거하는데 널리 사용되고 있다. Mishra와 Devi(2011)는 추출제 Cyanex 921을 사용하여 구리 이온을 제거하는 연구를 수행하였으며, 구리의 제거능이 0.085 mg/g라고 하였다. Nejad와 Kazemeini (2012)는 추출제 trioctylphosphine oxide(TOPO)를 이용하여 백금 이온을 제거하는 연구를 수행하였으며, Kidani와 Imura(2010)는 추출제 thenoyltrifluoroacetone (TTA)를 이용하여 구리 이온을 제거하는 연구를 하였으며, Pereira 등(2007)은 추출제 di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid(D2EHPA)를 이용하여 아연 이온을 제거하는 연구를 하였다. 또한 Dozol 등(2000)은 dicarbollides, crown ethers 및 기능기를 가진 calixarenes를 이용하여 수용액 내에서 스트론튬과 세슘을 제거하는 연구를 하였고 Kocherginsky 등(2002)은 강염기성 폐수에서 스트론튬을 D2EHPA로 제거하는 연구를 하였다. 이와 같이 용매 추출법에 의한 수중의 중금속 제거 연구에서 다양한 추출제들이 사용되고 있으며, 특히 D2EHPA는 안정성이 높고 중금속 이온에 대한 선택성이 높기 때문에 상업적으로 널리 사용되고 있다. 그러나 용매추출은 다량의 유기용매를 사용하며, 유기용매가 유출될 경우에 악취 및 화재를 일으키는 문제를 가지고 있다(Kobayashi 등 2009).

이러한 점을 보완하기 위하여 최근에는 추출제를 다양한 종류의 고분자 물질을 이용하여 캡슐화하거나 고정화하여 금속이온을 회수하거나 제거하는 연구가 많이 되고 있다(Yadav 등, 2013). Feklistov 등(2004)은 gelatin 등을 이용하여 D2EHPA를 캡슐화하여 Fe(III)를 제거하는 연구를 하였으며, Yadav 등(2013)은 polyethersulfone로 D2EHPA를 캡슐화하여 La(III), Sm(III), Y(III)를 제거하는 연구를 행하였다. Yang 등(2004)은 추출제 D2EHPA를 고분자 물질인 polysulfone(PS)에 고정화시킨 80 μm 크기의 마이크로캡슐을 제조하여 Cu(II)의 제거에 대해 연구하였다. 본 연구자들은 선행연구에서 polyvinyl chloride(PVC)를 사용하여 추출제 D2EHPA를 고정화하여 Cu(II)를 제거하는 연구를 하였고(Kam 등, 2014b), D2EHPA를 PS로 고정화하여 제조한 PS-D2EHPA 비드를 이용하여 수중의 Cu(II)와 Pb(II)을 효과적으로 제거할 수 있었으며(Kam 등, 2014a), 또한 2가지 추출제 D2EHPA와 TBP를 PS로 고정화한 PS-D2EHPA/TBP 비드를 제조하여 Cu(II)의 제거한 경

우에 혼합한 추출제간의 시너지 효과가 있는 것을 알 수 있었다(Kam 등, 2015).

따라서 본 연구에서는 선행연구에 이어 추출제 D2EHPA와 TBP를 혼합하여 사용하고, 이를 PS로 고정화하여 제조한 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 수중의 Sr(II)을 제거 특성을 검토하였다. 회분식 실험을 수행하여 얻어진 Sr(II)의 제거속도 실험결과를 유사 1차 속도식, 유사 2차 속도식 및 내부입자 확산모델에 적용하여 속도해석을 하였다. 아울러 온도 변화에 따른 실험결과를 이용하여 열역학적 해석을 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 고분자 물질로 polysulfone(PSf, Sigma Aldrich)을 사용하였으며, 추출제로는 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid(D2EHPA, IS Chem.)와 tri-butylphosphate(TBP, Junsei)를 사용하였다. 용매로는 1-Methyl-2-pyrrolidone(NMP, Samchun, GR)를 사용하였으며, Sr(II) 용액은 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (EP, Shimakyu's Pure Chemicals)을 1 L 용량플라스크에 넣고 증류수로 용해시켜 1,000 mg/L의 모액을 만들어 사용하였다.

PS-D2EHPA/TBP 비드의 제조는 선행연구(Kam 등, 2015)에서와 같이 100 mL 비커에 NMP 10 mL를 넣고 PSf를 1.5 g을 용해시킨 후에 D2EHPA와 TBP를 각각 0.5 mL씩을 넣고 균일하게 혼합되도록 충분히 교반하였다. 혼합된 슬러리는 직경이 1 mm인 주사기를 사용해 증류수 150 mL와 에탄올 350 mL 혼합액에 떨어뜨려 크기가 2.5 mm인 PS-D2EHPA/TBP 비드를 제조한 다음에 증류수로 수차례 세척하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험 방법

Sr(II)의 제거 실험은 회분식으로 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 Sr(II) 용액 100 mL와 PS-D2EHPA/TBP 비드 5 g을 넣고 수평 진탕기(Johnsaem Co., Js-Fs-2500)를 사용하여 170 rpm으로 교반하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 10 mg/L 이하로 희석시켰으며, 희석된 Sr(II) 이온의 농도는 원자흡광광도계(Shimadzu, AA-7000)를 사용하여 분석하였다. 용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH

를 사용하여 조절하였으며, pH 미터(Istek, AJ-7,724)를 이용하여 측정하였다.

Sr(II)의 제거량 q_t (mg/g)는 다음 식에 의해 계산하였다.

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

여기서 C_0 는 초기 Sr(II)의 농도(mg/L), C_t 는 시간 t 에서의 Sr(II)의 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), 그리고 W 는 PS-D2EHPA/TBP 비드의 양(g)이다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. pH에 따른 제거량 변화

Fig. 1은 pH 변화가 Sr(II)의 제거에 미치는 영향을 보기 위하여 Sr(II) 용액의 초기 농도를 25 mg/L로 일정하게 하고서 pH를 2~10으로 조절한 경우의 Sr(II) 제거 효율을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 pH가 4 이하인 경우에는 Sr(II)의 제거효율이 급격하게 감소하였으며, pH가 4에서 10 사이의 범위에서는 안정적인 제거효율을 보였다. 이는 pH가 감소함에 따라 수소 이온과 Sr(II)의 경쟁으로 인해 제거효율이 낮아지는 것으로 생각된다. 또한 초기 pH에 따른 Sr(II) 제거 후의 평형 pH 변화를 살펴보면 Sr(II) 용액의 초기 pH가 4 이하에서는 pH가 증가함에 따라 평형 pH가 초기 pH와 유사하

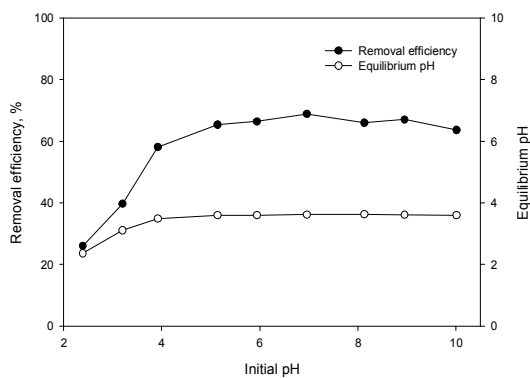


Fig. 1. Effect of pH on Sr(II) removal (initial concentration = 25 mg/L, PS-D2EHPA/TBP beads = 5.0 g/0.1 L, temperature = 298 K).

였으며, 초기 pH가 6 이상에서는 평형 pH가 약 3.8로 감소하였다. 이는 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거 과정에서 D2EHPA의 수소 이온과 Sr(II) 사이에 이온교환이 일어남에 따라 수증으로 수소 이온이 유출되기 때문에 용액의 평형 pH가 감소하는 것으로 생각된다.

3.2. 시간에 따른 제거량 변화

Fig. 2는 Sr(II)의 농도를 5 mg/L~150 mg/L로 달리 한 경우에 시간에 따른 Sr(II)의 제거량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 운전 초기에는 Sr(II)의 제거량이 급격히 증가하였으며, 10 min 이후에 평형에 도달하였다. 이는 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거 초기에는 비어있는 활성점이 많아 제거가 빠르게 일어나며, Sr(II)의 제거가 진행됨에 따라 비어있는 활성점이 감소하면서 평형에 도달한 것으로 생각된다(Lee 등, 2012).

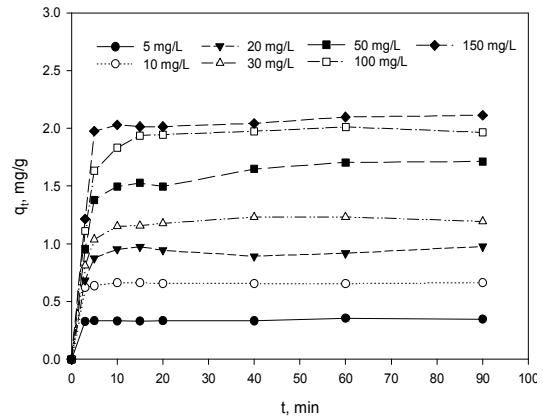


Fig. 2. Variation of concentration as a function of time for the removal of Sr(II) (PS-D2EHPA/TBP beads = 5 g/0.1 L, temperature : 298 K).

3.3. 속도 모델

PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거실험 자료를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 검토하였다.

유사 1차 속도식은 아래와 같이 정의된다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

여기서, q_e 는 Sr(II)의 평형 제거량(mg/g), k_1 은 유사 1

차 속도상수(1/min)이다.

유사 2차 속도식은 아래와 같이 표현된다.

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

여기서, k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

Fig. 3은 Fig. 2의 결과를 식 (2)와 식 (3)에 적용하여 나타낸 것이다. 이로부터 얻어진 파라미터 값들은 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식의 결정계수(R^2) 값은 각각 0.093~0.821 및 0.998~0.999로써 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거속도는 유사 2차 속도식에 잘

부합하는 것으로 나타났다.

본 연구에서 사용한 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거과정은 외부물질전달, 입자 내 세공확산, 그리고 반응의 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 반응이 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 물질전달 저항과 세공확산 저항이 총괄 속도를 지배한다고 할 수 있다. 또한 이와 같은 입자내부 확산의 경우에 속도상수는 다음과 같은 관계식을 통해 구할 수 있다(Lee 등, 2012).

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad (4)$$

여기서 q_t 는 시간 t 에서의 제거용량(mg/g), k_{id} 는 입자 내부 확산속도상수(mg/g · hr^{0.5}), t 는 시간(hr), C_i 는 직

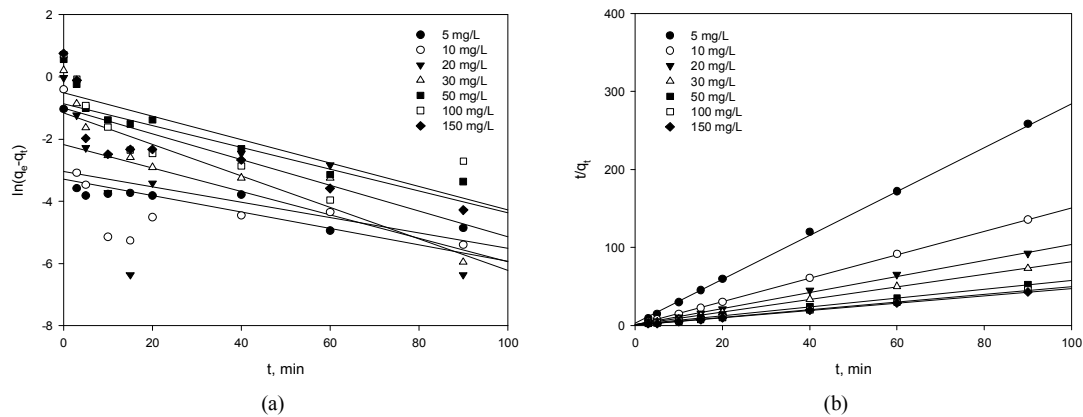


Fig. 3. The plots of (a) pseudo-first-order model and (b) pseudo-second-order model for the removal of Sr(II) by PS-D2EHPA/TBP beads.

Table 1. The rate constants of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for the removal of Sr(II) by PS-D2EHPA/TBP beads

C ₀ (mg/L)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	k ₁ (1/min)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	R ²
5	0.033	0.103	0.409	4.584	0.351	0.999
10	0.033	0.080	0.262	4.700	0.667	0.998
20	0.020	0.143	0.094	0.844	0.978	0.999
30	0.035	0.393	0.610	1.894	1.206	0.999
50	0.034	0.791	0.821	0.229	1.772	1.000
100	0.045	0.755	0.808	0.541	2.049	0.999
150	0.037	0.532	0.602	0.407	2.107	0.999

선의 절편(mg/g)으로 경계층 두께에 비례한다(Kannan 와 Sundaram, 2001).

Fig. 4는 식 (4)에 의거하여 qt와 t1/2를 도사한 것이며, 이로부터 구한 파라미터를 Table 2에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 2개의 직선영역을 갖는데 이는 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거과정이 외부물 질전달과 내부입자확산에 의한 복합적인 과정으로 일어난다는 것을 나타낸다. 첫 번째 선형 구간에서 속도상수는 0.1122~0.6868 mg/g·min^{0.5}이며, 두 번째 선형구간의 내부입자 속도상수는 0.0006~0.0352 mg/g·min^{0.5}으로 두 번째 선형구간의 속도상수 값이 첫 번째 선형 구간보다 낮게 나타났다. 이로 부터 제거속도는 내부입자 확산 단계가 율속단계인 것으로 사료되며, 직선이 원점에서 벗어나므로 율속단계에는 세공 확산 등의 메커니즘이 수반된다는 것을 시사해준다(Mall 등, 2006).

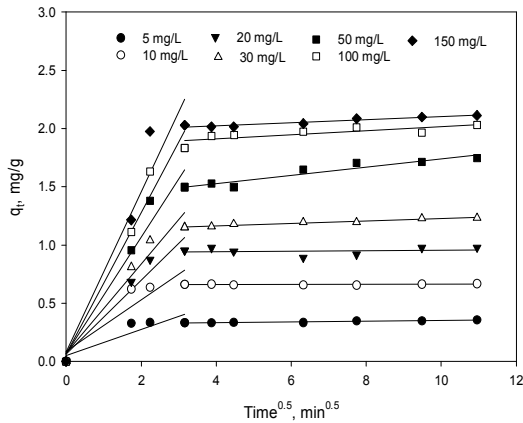


Fig. 4. Intraparticle diffusion plot.

3.4. 등온식

PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 등온 제거실험 결과를 Langmuir 등온식, Freundlich 등온식, Redlich - Peterson 등온식 그리고 Dubinin-Radushkevich(D-R) 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

여기서 q_m은 최대 제거량(mg/g), k_L는 Langmuir 상수(L/mg), C_e는 평형 농도(mg/L), q_e는 평형 제거량(mg/g)이다.

Freundlich 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

여기서 k_F는 Freundlich 상수(L/mg)이며, 1/n은 강도를 나타내는 상수이다.

Redlich - Peterson 등온식은 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식 사이의 적용을 발전시킨 식이다. Redlich - Peterson 등온식은 아래와 같이 정의 된다.

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (7)$$

여기서 k_R(L/g)과 α(L/mg)은 Redlich - Peterson 식의 상수이며, β는 Redlich - Peterson 지수이다.

Table 2. The intraparticle diffusion model parameters for the removal of Sr(II) by PS-D2EHPA/TBP beads

Concentration (mg/L)	First part		Second part		
	k _{id} (mg/g·min ^{0.5})	R ²	k _{id} (mg/g·min ^{0.5})	C _i (mg/g)	R ²
5	0.1122	0.8083	0.0031	0.3199	0.8727
10	0.2213	0.8406	0.0006	0.6564	0.1434
20	0.3169	0.9421	0.0020	0.9345	0.0321
30	0.3816	0.9507	0.0104	1.1219	0.9453
50	0.4996	0.9524	0.0352	1.3872	0.9102
100	0.6070	0.9645	0.0174	1.8416	0.6345
150	0.6868	0.9302	0.0132	1.9700	0.9196

D-R 등온식은 표면에서의 Gaussian 에너지 분포로 제거 메커니즘을 설명할 때 적용되는 식으로 다음과 같다(Park 등, 2013).

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon_p^2) \tag{8}$$

여기서 β 는 에너지상수(mol^2/kJ^2), ε_p 는 Polanyi potential(kJ/mol)로 $RT \ln(1+1/C_e)$ 와 같이 계산된다. R은 이상기체상수($\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$), T는 절대온도(K)이다. 또한 E는 평균 흡착 에너지(kJ/mol)로써 다음과 같이 계산된다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{9}$$

Fig. 5는 온도를 293 K, 313 K 및 323 K로 달리한 경우 등온 흡착실험을 수행하여 Sr(II)의 평형 농도와 평형 제거량의 관계를 나타낸 것이며, 이 결과를 식 (5)~(9)에 적용하여 구한 파라미터 값들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 본 연구에서 수행한 농도범위 내에서는 PS-D2EHHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거는 Redlich - Peterson 등온식과 Langmuir 등온식을 잘 만족하였으며, 특히 Redlich - Peterson 등온식에서 지수값이 1.00로 나타나 Redlich - Peterson 등온식이 Langmuir 식과 유사한 형태로 변환되어 유사한 등온선의 형태를 가지는 것으로 보여진다. 그리고 용액의 온도가 293 K, 313 K 및 323 K으로 증가함에 따라 Langmuir 등온식으로부터 구한 Sr(II)의 최대 제거량은 각각 2.41 mg/g, 3.23 mg/g 및 3.90 mg/g으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 온도가 증가할 때 용액의 부피가 증가하고

분자들의 운동에너지가 증가함에 따라 용액 내의 Sr(II)이 추출제로 물질 전달이 더 효과적으로 일어나기 때문인 것으로 생각된다(Yadav 등, 2013).

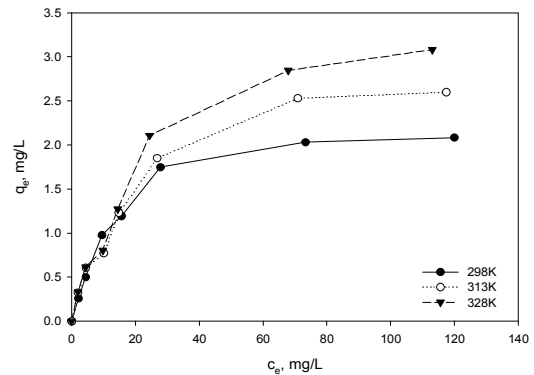


Fig. 5. Isotherm plots of Sr(II) at different temperature (PS-D2EHHPA/TBP=5 g/0.1 L).

3.6. 열역학적 해석

일반적으로 열역학적 파라미터인 엔탈피(ΔH°)와 엔트로피(ΔS°)는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{10}$$

여기서, K_D 는 분배계수, T는 절대 온도(K), R은 이상기체 상수($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)이다.

그리고 Gibbs 자유에너지(ΔG°)는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{11}$$

Fig. 6은 식 (10)에 의거하여 $\ln K_D$ 와 $1/T$ 을 도시한 결

Table 3. Langmuir, Freundlich, Redlich - Peterson and D-R isotherm constants for the removal of Sr(II) by PS-D2EHHPA/TBP beads

Temperature (K)	Langmuir			Freundlich			Redlich - Peterson				D-R			
	k_L (L/mg)	q_m (mg/g)	r^2	k_F (L/mg)	n	r^2	k_R (L/mg)	a (L/mg)	β	r^2	q_m (mg/g)	β	E (kJ/mol)	r^2
298	0.0695	2.41	0.9910	0.4175	2.7990	0.9262	0.1276	0.0205	1.1995	0.9966	10.0	0.005	10.0	0.9381
313	0.0433	3.23	0.9870	0.3733	2.3455	0.9530	0.1071	0.0088	1.2741	0.9907	11.5	0.0050	10.0	0.9726
328	0.0375	3.90	0.9850	0.3774	2.1729	0.9534	0.1146	0.0068	1.3038	0.9891	15.0	0.0054	9.62	0.9724

과를 나타낸 것이며, 이로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 ΔH° 와 ΔG° 값이 각각 10.15 kJ/mol 및 -1.15 ~ -2.28 kJ/mol이었으며, ΔS° 는 37.9 J/mol·K으로 나타났다. 이는 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거 과정이 흡열반응이고 자발적인 것을 말해준다.

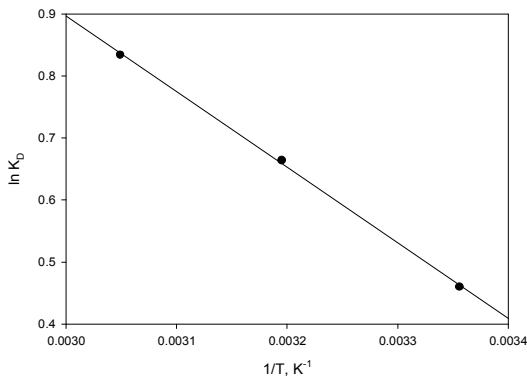


Fig. 6. Application of Van't Hoff plot for the Sr(II) removal.

Table 4. Thermodynamic parameters for the removal of Sr(II) by PS-D2EHPA/TBP beads

Temperature (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)
298			-1.15
313	10.15	37.91	-1.72
328			-2.28

4. 결론

본 연구에서는 고분자 물질인 PSf를 사용하여 2가지 추출제 D2EHPA와 TBP를 고정화하여 제조한 PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 회분식 제거 실험을 수행하였다. PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거는 10 min 이후에 평형에 도달하였으며, Sr(II)의 제거속도는 유사 2차 속도식에 잘 부합하는 것으로 나타났다. PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거과정이 외부물질전달과 내부입자확산에 의한 복합적인 과정으로 일어나는 것을 알 수 있었다. pH 변화 실험에 의하면 pH가 4 이하인 경우에는 Sr(II)의 제거효율이 급격하게 감소하는 것으로 나타났으며, pH가 4에서 10 사이의 범

위에서는 안정적인 제거효율을 보였다. PS-D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거실험의 초기에는 제거량이 급격히 증가하였으며, 10 min 이후에 평형에 도달하였다. 온도가 293 K에서 313 K, 318 K으로 증가함에 따라 Sr(II)의 최대 제거량은 2.41 mg/g에서 3.23 mg/g, 3.90 mg/g으로 증가하였으며, Sr(II)의 제거에서 ΔH° 는 10.1 kJ/mol, ΔG° 는 -2.2 kJ/mol ~ -1.1 kJ/mol의 값을 가져 흡열반응이고, 자발적인 과정으로 일어나는 것을 알 수 있었다.

REFERENCE

- Chegrouche, S., Mellah, A., Barkat, M., 2009, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, 235(1), 306-318.
- Dozol, J. F., Dozol, M., Macias, R. M., 2000, Extraction of strontium and cesium by dicarbolides, crown ethers and functionalized calixarenes. *J. Inclusion Phenom. Macrocyc. Chem.*, 38, 1-22.
- Kam, S. K., Jeon, J. W., Lee, M. G., 2014a, Removal of Cu(II) and Pb(II) by solid-phase extractant prepared by immobilizing D2EHPA with polysulfone, *J. Environ. Sci. Intern.*, 23(11), 1843-1850.
- Kam, S. K., You, H. N., Lee, D. H., Lee, M. G., 2014b, Preparation of PVC-D2EHPA beads by immobilization of D2EHPA on polyvinyl chloride as solid phase extractant and removal characteristics of Cu(II), *J. Environ. Sci. Intern.*, 23(6), 1157-1163.
- Kam, S. K., Jeon, J. W., Lee, M. G., 2015, Preparation of solid-phase extractant by immobilizing two extractants D2EHPA and TBP in polysulfone and removal characteristics of Cu(II), *J. Environ. Sci. Intern.*, 24(1), 1-7.
- Kannan, K., Sundaram, M. M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study, *Dyes Pigments*, 51, 25-40.
- Kidani, K., Imura, H., 2010, Solvent effect of ionic liquids on the distribution constant of 2-thenoyltrifluoroacetone and its nickel (II) and copper (II) chelates and the evaluation of the solvent properties based on the regular solution theory, *Talanta*, 83(2), 299-304.
- Kobayashi, T., Yoshimoto, M., Nakao, K., 2010, Preparation

- and characterization of immobilized chelate extractant in PVA gel beads for an efficient recovery of copper (II) in aqueous solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(22), 11652-11660.
- Kocherginsky, N. M., Zhang, Y. K., Stucki, J. W., 2002, D2EHPA based strontium removal from strongly alkaline nuclear waste, *Desalination*, 144(1), 267-272.
- Kurbatova, E. I., Ksenofontov, A. I., Dmitriyev, A. M., Regens, J. L., 2007, Irradiation of sorbents by ions of polymorphic metals for modeling 90strontium sedimentation, *Environ. Sci. Pollu. Res.-International*, 14(4), 251-255.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon, *J. Environ. Sci.*, 21, 623-631.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Kumar, G. V. A., Mishra, I. M., 2006, Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution, *Colloid Surf. A*, 278, 175-187.
- Mishra, S., Devi, N., 2011, Extraction of copper(II) from hydrochloric acid solution by Cyanex 921, *Hydrometallurgy*, 107, 29-33.
- Nejad, H. H., Kazemeini, M., 2012, Optimization of platinum extraction by trioctylphosphine oxide in the presence of alkaline-metal salts, *Procedia Eng.*, 42, 1302-1312.
- Park, J. M., Kam, S. K., Lee, M. G., 2013, Adsorption Characteristics of Lithium Ion by Zeolite Modified in K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Al^{3+} Forms, *J. Environ. Sci. Intern.*, 22(12), 1651-1660.
- Pereira, D. D., Rocha, S. D. F., Mansur, M. B., 2007, Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid - liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), *Sep. Purif. Technol.*, 53(1), 89-96.
- Wang, M., Xu, L., Peng, J., Zhai, M., Li, J., Wei, G., 2009, Adsorption and desorption of Sr(II) ions in the gels based on polysaccharide derivatives, *J. Hazard. Mater.*, 171, 820-826.
- Yadav, K. K., Singh, D. K., Anitha, M., Varshney, L., Singh, H., 2013, Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant, *Sep. Purif. Technol.*, 118, 350-358.
- 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.