

Polysulfone에 Carbon Nanotubes, Tributyl Phosphate와 Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric Acid를 고정화한 하이브리드 비드의 제조와 Sr(II)의 제거 특성

감상규* · 서정호** · 윤종원*** · 이민규†

부경대학교 화학공학과, *제주대학교 환경공학과, **울산과학기술대학교 환경화학공학과, ***대구대학교 생명공학과
(2017년 12월 27일 접수, 2018년 2월 5일 심사, 2018년 2월 9일 채택)

Preparation of Hybrid Beads Containing Polysulfone Modified with Carbon Nanotubes, Tributyl Phosphate and Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric Acid and Removal Characteristics of Sr(II)

Sang-Kyu Kam*, Jung-Ho Suh**, Jong-Won Yun***, and Min-Gyu Lee†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea

*Department of Environmental Engineering, Jeju National University, 102 Jejudaehak-ro, Jeju-si, Jeju Special Self-Governing Province 63243, Korea

**Department of Environmental & Chemical Industry, Ulsan College, 57 Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan 44610, Korea

***Department of Biotechnology, Daegu University, 201, Daegu-daero, Jinryang-eup, Kyongsan, Gyeongbuk 38453, Korea
(Received December 27, 2017; Revised February 5, 2018; Accepted February 9, 2018)

초 록

Polysulfone (PSf)에 탄소 나노 튜브(CNTs, carbon nano tubes)와 두 가지 추출제, di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (D2EHPA)와 tributyl phosphate (TBP)를 고정화시킨 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드를 제조하였다. 제조한 비드의 특성은 SEM, TGA 및 FTIR로 분석하였다. 제조한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거속도는 유사 2차 속도식에 의해 잘 설명되었으며, Langmuir 등온식으로 구한 Sr(II)의 최대 제거 용량은 5.52 mg/g이었다. 본 연구에서 제조한 PSf/D2EHPA/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거효율은 TBP가 첨가되지 않은 PSf/D2EHPA/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거효율 보다 크게 향상되는 결과를 나타내었다.

Abstract

PSf/D2EHPA/TBP/CNTs beads were prepared by immobilizing carbon nanotubes (CNTs) and two extractants, di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (D2EHPA) and tributyl phosphate (TBP) on polysulfone (PSf). The prepared PSf/D2EHPA/TBP/CNTs beads were characterized by SEM, TGA, and FTIR. The removal rate of Sr(II) by PSf/D2EHPA/TBP/CNTs beads was well described by the pseudo-second-order kinetic model. The maximum removal capacity of Sr(II) obtained from Langmuir isotherm was found to be 5.52 mg/g. The results showed that the removal efficiency of Sr(II) by PSf/D2EHPA/CNTs beads prepared in this study was significantly improved compared to that of using PSf/D2EHPA/CNTs beads without TBP.

Keywords: carbon nanotubes, di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid, tributyl phosphate, polysulfone, Sr(II)

1. 서 론

최근 일본에서는 원자력발전소 사고로 많은 양의 방사능 오염물질이 토양이나 해수 등으로 유출되고 있다. 방사능 오염물질 중 Sr(II)은 용해성이 높아 수중에서 오랫동안 잔류하고 생물 독성을 가지고 있어 수중 생태계를 파괴할 뿐만 아니라[1], 인체 내에서 화학적 유사성을

가지는 칼슘 이온과 치환되어 빈혈, 백혈병 등의 질병을 유발시키는 물질로 알려져 있다[2].

수중의 중금속 이온을 제거하는 데는 추출제를 이용한 액-액 추출법이 여러 산업에서 사용되고 있다. 액-액 추출에서 사용하는 여러 가지 추출제 중에서 특히 유기산 계열의 추출제인 di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)는 Ren 등[3]에 의한 Cu(II) 제거 연구, Darvishi 등[4]의 Zn(II), Co(II) 및 Ni(II) 제거 연구, 그리고 Belkhouche 등[5]에 의한 Ni(II)과 Cu(II)의 제거 연구에서와 같이 중금속 이온들에 대해 높은 제거효율과 선택성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 Sahu와 Das[6]는 추출제인 D2EHPA는 반응이 진행되는 과정에서 mono-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (M2EHPA)로 분해되며, 생성된

† Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Chemical Engineering, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547,
Korea
Tel: +82-51-629-6435 e-mail: mglee@pknu.ac.kr

M2EHPA는 D2EHPA의 반응이 진행되는 동안 중금속 이온의 분해를 방해하게 된다고 하였으며, Haghshenas 등[7]은 D2EHPA에 tri-n-butyl phosphate (TBP)를 첨가함에 따라 중금속 이온과 수소 결합을 형성하게 되어 D2EHPA 단독으로 사용함에 따른 문제를 해결할 수 있다고 하였다. 또한, Vahidi 등[8]도 용매추출법에 의해 금속이온을 제거하는 연구에서 추출제 D2EHPA를 단일로만 사용하는 경우보다 D2EHPA에 TBP를 첨가한 경우에 추출제간의 시너지효과에 의해서 수용액상의 금속 제거효율을 향상되었다고 보고하였다. 그러나 액-액 추출법은 많은 양의 유기용매가 사용될 뿐만 아니라, 추출이 완료된 후에 상분리가 용이하지 않으며 사용한 유기용매가 수중에 유출되어 수질오염을 야기시킬 수 있다[9].

이러한 점을 보완하기 위해 Cioepe 등[10]은 polysulfone (PSf) 내에 D2EHPA를 고정화하여 제조한 PSf-D2EHPA 마이크로캡슐로 Cu(II)을 제거하는 연구를 하였으며, 본 연구자들도 선행연구에서 PSf으로 추출제 D2EHPA를 고정화시켜 제조한 PSf/D2EHPA 비드[11]와 2가지 추출제 D2EHPA와 TBP를 PSf에 고정화하여 제조한 고상 추출제 PSf/D2EHPA/TBP 비드[12]에 의한 Cu(II)의 제거 특성에 대한 연구에서 추출제 D2EHPA에 TBP를 혼합하여 사용한 경우에 시너지 효과에 의해 제거량이 약 20% 이상 향상된 결과를 얻었다. 또한 흡착제인 carbon nanotubes (CNTs)와 추출제 D2EHPA를 PSf로 고정화한 PSf/D2EHPA/CNTs 비드를 제조하여 Cu(II)의 제거 특성을 검토한 경우에 추출제 D2EHPA 만을 고정화한 경우에 비하여 CNTs를 추가한 경우에 Cu(II)의 제거량이 약 3배 정도 향상되는 결과를 얻었다[13].

따라서 본 연구에서는 흡착제인 CNTs와 2가지 추출제 D2EHPA와 TBP를 PSf로 고정화한 하이브리드 비드(PSf/D2EHPA/TBP/CNTs)를 제조하고 SEM과 FTIR을 사용하여 제조한 비드의 특성을 분석하였다. 그리고 제조한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 회분식 제거 실험을 수행하고 얻어진 실험 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 검토하고, 등온실험결과를 Langmuir, Freundlich 및 D-R 등온식에 적용하여 검토하였다.

2. 실험

2.1. PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 제조

본 연구에서 흡착제로 사용한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드는 다음과 같이 제조하였다. 100 mL 비커에 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Samchun, EP) 17 mL와 polysulfone (PSf, Sigma-Aldrich) 2.125 g을 넣고 용해시킨 후 di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (D2EHPA, IS Chemical Co. Ltd., > 95%)와 tri-butylphosphoric acid (TBP, TCI), carbon nanotubes (CNTs, Carbon Nano-Material Technology Co., Korea)를 일정량 넣어 균일하게 혼합되도록 충분히 교반하였다. 혼합된 슬러리는 직경이 1 mm인 주사기를 사용하여 증류수와 에탄올 혼합용액에 떨어뜨려 구형의 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드를 제조하였으며, 제조한 비드는 증류수로 수차례 세척한 뒤 사용하였다.

현미경(SV-55, SOMETECH)을 사용하여 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 표면과 절단면을 살펴보았으며, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Bruker Vertex 70)와 thermogravimetric analysis (TGA, Perkin Elmer, TGA 7, U.S.A.)를 사용하여 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 특성을 분석하였다. TGA 분석은 질소 분위기에서 50~800 °C 까지 10 °C/min의 승온 속도로 온도를 증가시키면서 측정하였다.

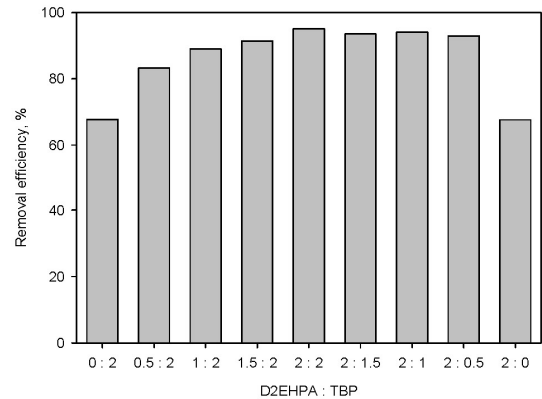


Figure 1. Removal efficiencies of Sr(II) according to the content rate of D2EHPA and TBP (initial concentration : 20 mg/L, adsorbent : 5.0 g/0.1 L, pH : 5.2, temperature : 20 °C).

2.2. 실험 방법

Sr(II) 용액은 Sr(NO₃)₂ (EP, Shimakyu's Pure Chemicals)을 1 L 용량플라스크에 넣고 증류수로 1,000 mg/L의 모액을 제조하여 사용하였다. Sr(II)의 제거 실험은 회분식으로 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 Sr(II) 용액 100 mL와 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드 5 g을 넣고 수평 진탕기(Johnsaem Co., Js-Fs-2500)를 사용하여 170 rpm으로 교반하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하였다. Sr(II) 이온의 농도는 원자흡광광도계(Shimadzu, AA-7000)를 사용하여 분석하였다.

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

여기서, C_i는 초기 농도(mg/L), C_t는 시간 t에서 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 흡착제의 양(g)이다.

용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH 미터(Istek, AJ-7,724)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. D2EHPA와 TBP 함량 비에 따른 제거특성

D2EHPA에 대한 TBP의 영향을 관찰하기 위하여 Sr(II)의 초기농도가 20 mg/L인 용액 100 mL에 D2EHPA/TBP의 함량을 달리하여 제조한 비드를 5.0 g 넣고 교반하면서 120 min 이후의 농도를 분석하여 Sr(II)의 제거효율을 비교한 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보듯이 TBP의 함량이 0 mL인 경우에 Sr(II)의 제거효율은 67%, D2EHPA의 농도가 0 mL인 경우에 Sr(II)의 제거효율은 65%이었으나, D2EHPA 2 mL에 TBP를 2 mL을 첨가하여 제조한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 경우에 Sr(II)의 제거효율은 95%로 향상되는 것으로 나타났다. 따라서 이후 실험에서는 D2EHPA와 TBP의 농도를 각각 2 mL씩 혼합하여 제조한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드를 사용하여 수행하였다.

3.2. PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 특성분석

Figure 2는 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 현미경 분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 2(a)는 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 외형을 나타낸 것으로 비드의 직경이 3 mm인 구형으로 형성되었다. 그리고

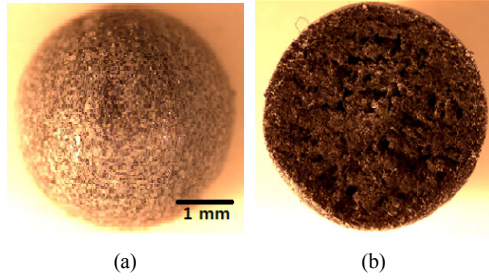


Figure 2. Microscopic images of (a) outer shape of PSf/D2EHPA/TBP/CNTs bead and (b) cross-section of PSf/D2EHPA/TBP/CNTs bead.

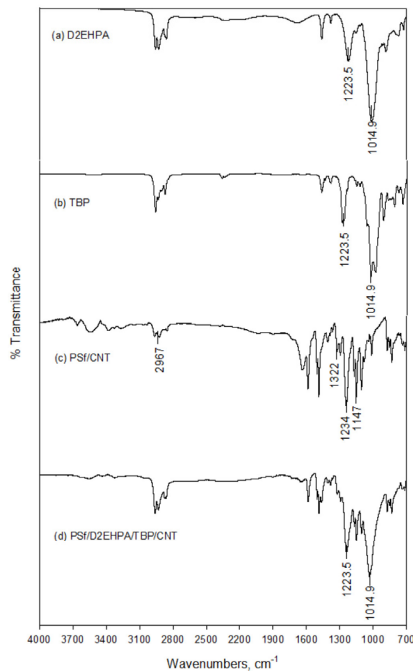


Figure 3. FTIR spectra of (a) D2EHPA, (b) TBP, (c) PSf/CNTs bead, and (d) PSf/D2EHPA/TBP/CNTs bead.

Figure 2(b)는 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 절단면을 촬영하여 나타낸 것이며, 그림에서 보는 바와 같이 제조한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 내부는 다공성 구조로 형성되었다. 이러한 다공성 구조가 형성되는 것은 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드가 경화되는 과정 중에 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드 내의 NMP가 혼합용액(물과 알코올)으로 빠르게 확산됨에 따른 것으로 생각된다[14].

Figure 3은 D2EHPA, TBP, PSf/CNTs 비드 그리고 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 FTIR 분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 D2EHPA는 1,223.5 cm⁻¹의 피크에서 P=O, 1,014.9 cm⁻¹에서 P-O 피크가 관찰되었으며[15,16], Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 TBP는 1,223.5 cm⁻¹에서 P=O, 1,014.9 cm⁻¹에서 P-O-C 피크가 관찰되었다[7]. Figure 3(c)의 PSf/CNTs 비드는 2,967 cm⁻¹에서 C-H, 1,322 cm⁻¹에서 O=S=O, 1,147 cm⁻¹에서 O=S=O, 1,234 cm⁻¹에서 C-O-C가 확인되었으며[17], Figure 3(d)에서 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 경우에는 PSf/CNTs 비드에 존재하지 않는 1,014.9 cm⁻¹에서 P-O 또는 P-O-C, 1,223.5 cm⁻¹에서 P=O 피크가 관찰됨으로써 비드 내에 D2EHPA와 TBP가 잘 고정화되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

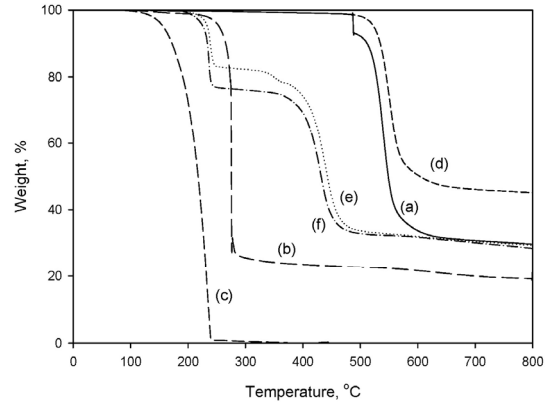


Figure 4. TGA analysis of (a) PSf, (b) D2EHPA, (c) TBP, (d) PSf/CNTs bead. (e) PSf/D2EHPA/CNTs bead, and (f) PSf/D2EHPA/TBP/CNTs bead.

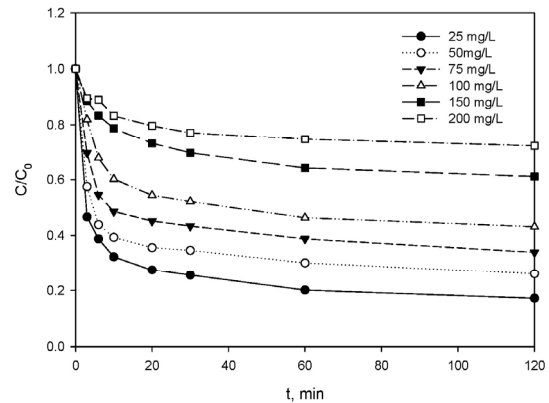


Figure 5. Effect of contact time at different initial Sr(II) concentration on the adsorption (PSf/D2EHPA/TBP/CNTs beads : 10.0 g/0.2 L, pH = 5.2, temperature = 20 °C).

Figure 4는 PSf, D2EHPA, TBP, PSf/CNTs 비드, PSf/D2EHPA/CNTs 비드, 그리고 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 TGA 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 PSf 비드의 경우에는 132 °C에서 185 °C 사이에서 PSf의 oligomers 분해로 인해 5% 정도의 첫 번째 질량감소가 나타났으며, 512 °C에서 560 °C 사이에서는 PSf의 분해로 인해 49%의 질량감소를 나타내었다[18]. D2EHPA는 230 °C에서 260 °C 사이에서 결합이 붕괴되면서 첫 번째 질량감소를 나타냈으며[17], 375~420 °C 사이에서 D2EHPA가 증발됨으로써 두 번째 질량감소(68%)가 나타났다. 그리고 PSf/CNTs 비드의 경우에는 520 °C에서 590 °C 사이에서 PSf의 분해로 인해 43%의 질량감소를 나타내었다[18]. PSf/D2EHPA/CNTs 비드의 경우에는 D2EHPA의 분해가 일어나는 구간인 230 °C에서 260 °C 사이에서 약 15%의 질량감소와 520 °C에서 590 °C 사이에서 PSf의 분해로 인해 약 40%의 질량감소를 나타내었다[19]. 그리고 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 경우에는 PSf/CNTs 비드에서 보이지 않는 230 °C에서 260 °C 사이에서 23%의 질량감소가 나타났으며, 이는 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 고정화되어있는 D2EHPA와 TBP의 결합 붕괴로 인한 질량감소로써 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드 내에 D2EHPA와 TBP가 잘 고정화 되어 있다는 것을 나타내 준다.

Table 1. Kinetic Parameters for the Sr(II) Removal

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
25	0.045	0.82	0.835	0.189	1.95	0.999
50	0.038	1.54	0.750	0.088	3.75	0.999
75	0.035	2.27	0.759	0.049	4.78	0.999
100	0.040	2.81	0.876	0.040	5.22	0.999
150	0.042	2.92	0.892	0.039	5.33	0.998
200	0.049	2.95	0.928	0.046	5.40	0.999

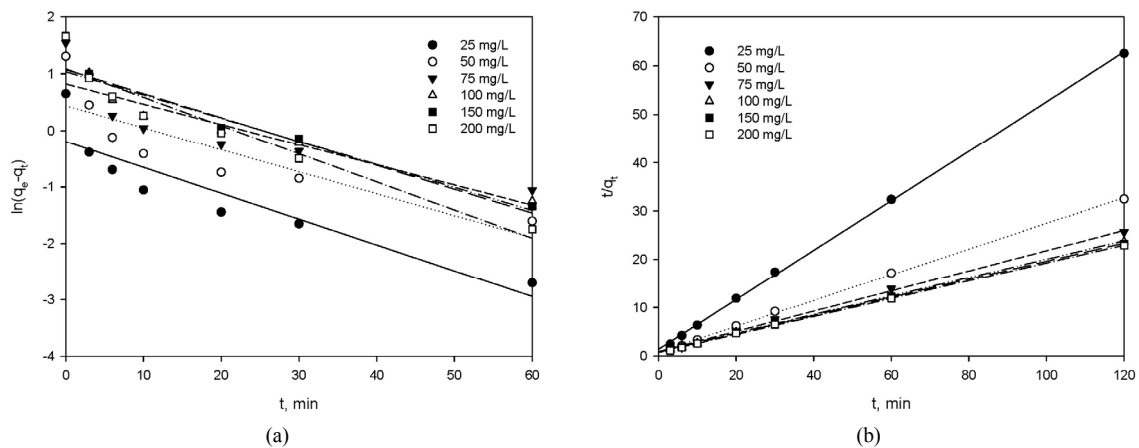


Figure 6. Linearized plots of (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetics for the Sr(II) removal.

3.3. 시간에 따른 농도 변화

Figure 5는 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거 실험에서 초기 농도를 25~200 mg/L로 달리한 경우에 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다. PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 흡착은 30 min까지 농도가 급격하게 감소하였으나, 그 이후에는 서서히 감소하다가 60 min 이후에 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Li 등[20]이 CNTs를 이용하여 Pb^{2+} , Cu^{2+} 및 Cd^{2+} 흡착시에 초기 30 min까지 흡착이 빠르게 진행되다가 60 min 이후에 평형에 도달하였다는 결과와 Vellaichamy와 Palanivelu[21]가 CNTs에 추출제인 D2EHPA를 함유시킨 흡착제를 사용하여 Cr(III)를 제거할 때 초기 45 min까지는 흡착이 빠르게 진행되다가 90 min 내에 평형에 도달하였다는 결과, 그리고 Lee 등[19]이 PSf로 D2EHPA와 CNTs를 고정화한 PSf/D2EHPA/CNTs 비드에 의한 Sr(II) 제거의 경우와 유사하였다.

3.4. 속도식

PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거 속도를 검토하기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 사용하였다. 유사 1차 속도식은 다음과 같이 정의된다.

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

여기서 k_1 는 유사 1차 속도식의 속도상수(1/min)이며, q_e 는 평형 제거량(mg/g)을 나타낸다.

유사 2차 속도식은 다음과 같이 정의된다.

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

여기서 k_2 는 유사 2차 속도식의 속도상수(g/mg · min)이다.

Figure 6은 Figure 5의 실험 자료를 식 (2)와 식 (3)에 의거하여 도식한 결과를 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 유사 1차 속도식의 결정계수(R^2)는 0.796~0.986, 유사 2차 속도식에서 R^2 는 0.995~0.999로 나타났다. 이로부터 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거는 유사 2차 속도식에 잘 부합하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 본 연구자들이 추출제 D2EHPA와 TBP를 PSf에 고정화한 PSf/D2EHPA/TBP 비드에 의한 Sr(II)의 제거 연구[12] 그리고 PSf로 D2EHPA와 CNTs를 고정화한 PSf/D2EHPA/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거 연구[20]에서의 결과와 유사하였다. Wu 등[22]은 흡착 속도식이 유사 2차 속도식에 부합하는 경우에는 흡착이 화학 흡착에 의해 일어나며, 흡착제 표면에 비어 있는 활성점들이 완전히 없어질 때까지 표면에서의 교환반응에 의해 일어난다는 것을 의미한다고 하였다.

3.5. 등온식

PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II) 제거의 평형실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하였다.

Langmuir 흡착 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

Table 2. Langmuir, Freundlich, and D-R Isotherm Constants for the Sr(II) Removal

Langmuir			Freundlich			D-R		
k_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	k_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	n	R^2	X_m (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2
0.154	5.52	0.999	1.51	3.51	0.829	12.7	13.1	0.877

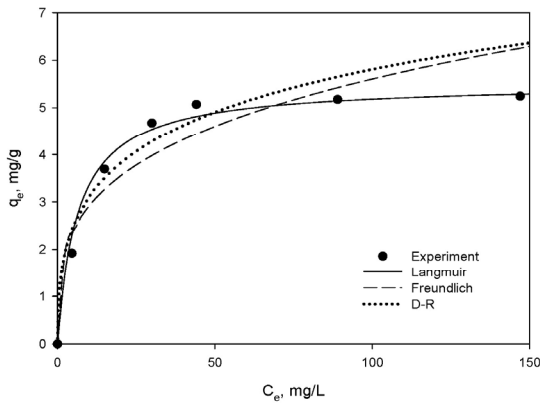


Figure 7. Langmuir, Freundlich, and D-R isotherm for the Sr(II) removal (PSf/D2EHPA/TBP/CNTs beads = 5.0 g/0.1 L, pH = 5.2, temperature = 20 °C).

여기서 q_m 은 최대 흡착량(mg/g), k_L 는 Langmuir 상수(L/mg), C_e 는 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 흡착 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{5}$$

여기서 k_F 는 Freundlich 상수((mg/g)(L/mg)^{1/n})이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

D-R 등온식은 표면에서의 Gaussian 에너지 분포로 흡착 메커니즘을 설명할 때 적용되는 식으로 다음과 같다.

$$q_e = (q_s) \exp(-\beta \epsilon_p^2) \tag{6}$$

여기서 q_s 는 최대 흡착량(mol/g), β 는 흡착 에너지상수(mol²/kJ²)이다. 그리고 ϵ_p 는 Polanyi potential이며 다음과 같이 계산된다.

$$\epsilon_p = RT \ln(1 + 1/C_e) \tag{7}$$

여기서 R 은 이상기체상수(kJ/mol · K), T 는 절대온도(K)이다. 또한 E 는 평균 제거 에너지(kJ/mol)로써 다음과 같이 계산된다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{8}$$

Figure 7은 평형흡착 실험으로부터 얻은 자료를 식 (4)~(6)에 적용한 결과를 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 R^2 값을 비교해보면 본 연구에서 수행한 농도범위 내에서는 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거

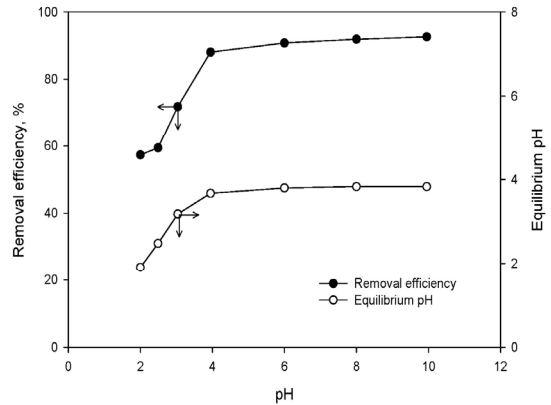


Figure 8. Effect of pH for the Sr(II) removal (initial concentration = 20 mg/L, PSf/D2EHPA/TBP/CNTs beads = 5.0 g/0.1 L, temperature = 20 °C).

는 Langmuir 등온식에 잘 부합하였으며, Langmuir식으로부터 얻어진 최대 제거량은 5.52 mg/g이었다. 본 연구자들이 PSf로 D2EHPA와 TBP를 고정화한 PSf/D2EHPA/TBP 비드의 경우에 Sr(II)의 최대 제거량이 2.41 mg/g[12], PSf로 D2EHPA와 CNTs를 고정화한 PSf/D2EHPA/CNTs의 경우에 Sr(II)의 최대 제거량이 4.75 mg/g[19]이었으나 본 연구에서 제조한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드를 사용한 경우에는 Sr(II)의 최대 제거량이 5.52 mg/g으로 더 높게 나타났다.

D-R 등온식에서 얻은 평균 제거 에너지 값은 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 S(II)의 제거가 물리적인 화학적 결합에 의한 것 인지를 말해주는데, 일반적으로 평균 제거 에너지 값이 8 kJ/mol 이하인 경우에는 물리적 결합에 의한 제거, 8~16 kJ/mol 사이의 값에서는 화학적 결합에 의한 제거가 일어나는 것으로 알려져 있다[23]. Table 2에서 보는 바와 같이 D-R 등온식에서 구한 Sr(II)의 평균 에너지 값은 13.1 kJ/mol으로써, PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거는 화학적 결합에 의한 제거인 것으로 판단되었다.

3.6. pH의 영향

Figure 8은 pH 변화가 Sr(II)의 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Sr(II)용액의 초기농도를 20 mg/L로 일정하게 하고, pH를 2~10으로 조절하여 실험을 행한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 pH가 4 이하에서는 Sr(II)의 제거효율이 크게 감소하지만, pH가 4~10 사이의 범위에서는 안정적인 제거효율을 보였다. 이는 pH가 감소함에 따라 수소 이온과 Sr(II)의 경쟁흡착으로 인해 제거효율이 낮아지는 것으로 생각되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PSf에 CNTs와 추출제인 D2EHPA와 TBP를 고정화한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드를 제조하였으며, D2EHPA 2 mL에

TBP를 2 mL을 첨가하여 제조한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 경우에 Sr(II)의 제거효율은 95%로 향상되는 것으로 나타났다. PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드의 현미경 사진과 FTIR 분석으로부터 비드의 내부는 다공성 구조를 가지고 있으며, 비드의 내부에 D2EHPA와 TBP가 잘 고정화되었음을 확인하였다. PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거는 60 min 이후에 평형에 도달하였으며, 제거 속도는 유사 2차 속도식에 잘 부합하였다. PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드에 의한 Sr(II)의 제거는 Langmuir 등온식에 잘 맞았으며, Sr(II)의 최대 제거량은 5.52 mg/g이었다. 본 연구에서 제조한 PSf/D2EHPA/TBP/CNTs 비드는 TBP를 첨가하지 않은 CNTs/D2EHPA/PSf 비드보다 Sr(II)의 제거에 더 효과적인 결과를 보였다.

References

1. A. Ahmadpour, M. Zabihi, M. Tahmasbi, and T. R. Bastami, Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, **182**, 552-556 (2010).
2. M. Wang, L. Xu, J. Peng, M. Zhai, J. Li, and G. Wei, Adsorption and desorption of Sr(II) ions in the gels based on polysaccharide derivatives, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 820-826 (2009).
3. Z. Ren, W. Zhang, H. Meng, Y. M. Liu, and Y. Dai, Extraction equilibria of copper(II) with D2EHPA in kerosene from aqueous solutions in acetate buffer media, *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 438-441 (2007).
4. D. Darvishi, D. F. Haghshenas, S. Etemadi, E. K. Alamdari, and S. K. Sadrmehzad, Water adsorption in the organic phase for the D2EHPA-kerosene/water and aqueous Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ sulphate systems, *Hydrometallurgy*, **88**, 92-97 (2007).
5. N. E. Belkhouche, M. A. Didi, and D. Vellemin, Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture, *Solvent Extraction Ion Exch.*, **23**, 677-693 (2005).
6. K. K. Sahu and R. P. Das, Synergistic extraction of iron(III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems, *Metall. Mater. Trans. B*, **28**(2), 181-189 (1997).
7. F. D. Haghshenas, D. Darvishi, S. Etemadi, A. R. E. Hollagh, E. K. Alamdari, and A. A. Salardini, Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach, *Hydrometallurgy*, **98**, 143-147 (2009).
8. E. Vahidi, F. Rashchi, and D. Moradkhani, Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA, *Miner. Eng.*, **22**, 204-206 (2009).
9. N. A. Ochoa, C. Illanes, J. Marchese, C. Basualto, and F. Valenzuela, Preparation and characterization of polymeric microspheres for Cr(VI) extraction, *Sep. Purif. Technol.*, **52**, 39-45 (2006).
10. M. Ciopec, C. M. Davidescu, A. Negrea, L. Lupa, P. Negrea, and A. Popa, Di-2-ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules for Cu(II) extraction, *Chem. Bull.*, **56**, 43-46 (2011).
11. S. K. Kam, J. W. Jeon, and M. G. Lee, Removal of Cu(II) and Pb(II) by solid-phase extractant prepared by immobilizing D2EHPA with polysulfone, *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(11), 1843-1850 (2014).
12. S. K. Kam, J. W. Jeon, and M. G. Lee, 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, *J. Environ. Sci. Int.*, **24**(3), 267-274 (2015).
13. C. H. Lee and M. G. Lee, Removal characteristics of Cu(II) by PSf/D2EHPA/CNT beads prepared by immobilization of carbon nanotubes (CNT) and di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (D2EHPA) on polysulfone (PSf), *J. Environ. Sci. Int.*, **25**(11), 1485-1491 (2016).
14. G. Tae, J. A. Kornfield, and J. A. Hubbell, Sustained release of human growth hormone from in situ forming hydrogels using self-assembly of fluoroalkyl-ended poly(ethylene glycol), *Biomaterials*, **26**, 5259-5266 (2005).
15. O. Kebiche-Senhadjji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, and M. Benamor, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *J. Memb. Sci.*, **310**(1-2), 438-445 (2008).
16. K. K. Yadav, D. K. Singh, M. Anitha, L. Varshney, and H. Singh, Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant, *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 350-358 (2013).
17. S. Ozcan, A. Tor, and M. E. Aydin, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by polysulfone microcapsules containing Cyanex 923 as extraction reagent, *Desalination*, **259**, 179-186 (2010).
18. Y. X. Ma, Y. F. Li, L. Q. Yang, and G. H. Zhao, Preparation and characterization of polysulfone/graphite nanosheets composites capsules for the adsorption of phenol in aqueous solution, *Polym. Compos.*, **34**(2), 204-213 (2013).
19. Y. H. Li, Z. C. Di, Z. K. Luan, J. Ding, H. Zuo, X. Q. Wu, C. L. Xu, and D. H. Wu, Removal of heavy metals from aqueous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Environ. Sci.*, **16**(2), 208-211 (2004).
20. S. Vellaichamy and K. Palanivelu, Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture, *J. Hazard. Mater.*, **185**, 1131-1139 (2011).
21. M. G. Lee, J. W. Yoon, and J. H. Suh, Preparation of PSf/D2EHPA/CNTs beads immobilized with carbon nanotube (CNTs) and di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (D2EHPA) on polysulfone (PSf) and removal characteristics of Sr(II), *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(6), 854-860 (2017).
22. F. C. Wu, R. L. Tseng, and R. S. Juang, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, *Water Res.*, **35**(3), 613-618 (2001).
23. A. M. El-Kamash, A. A. Zaki, and M. A. El Geleel, Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *J. Hazard. Mater.*, **B127**, 211-220 (2005).