

폐종이컵을 이용한 이온교환체 제조와 중금속제거특성

유 수 용 · 이 훈 용 · 정 원 진 · 문 명 준 · 이 민 규
부경대학교 화학공학부 · 동백중학교
(2002년 7월 15일 접수; 2002년 9월 16일 채택)

Preparation of ion exchanger from waste paper cup and removal characteristics of heavy metal

Su-Yong Yoo, Hun-Yong Lee, Won-Jin Jeong,
Myung-Jun Moon and Min-Gyu Lee

Division of Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Dongbaek Middle School, Busan 612-011, Korea

(Manuscript received 15 July, 2002; accepted 16 September, 2002)

Waste paper cup was sulfonated to be used as ion exchanger. Removal characteristic of copper and lead ion by prepared ion exchanger was investigated. The sulfonation was conformed by the high intensity band of SO_3H group around $1100\sim 1160\text{cm}^{-1}$. The synthesized ion exchanger had greater removal ability for copper and lead ion than the original waste paper cup. Ion exchange system reached the final equilibrium plateau within 30min. The maximum removal capacities (q_{max}) were calculated as 9.79mg/g for copper and 15.95mg/g for lead, respectively. The affinity of lead based on a weight was higher than that of copper. The ion exchange phenomena appeared to follow a typical Freundlich isotherm.

Key words : waste paper cup, ion exchanger, sulfonation, heavy metal

1. 서 론

우리나라의 1일 쓰레기 발생량은 1980년 32,329톤, 1985년 57,518톤, 1990년 83,692톤으로서 연평균 10%정도 증가되고 있다. 또한, 1인당 평균 쓰레기 배출량은 2.3kg으로 미국과 일본의 약 2배에 이르며, 1회용품의 사용과 함께 계속 증가 추세에 있다¹⁾. 특히, 1회용품 중 종이컵은 우유팩 등과 함께 식품용기로 사용되기 때문에 100% 수입 펄프를 쓰는 제품으로 최고급질의 원료를 사용하지만 재생 화장지나 기타 종이로 재활용될 뿐이고, 다른 분야에 이용되는 것은 거의 없는 실정이다. 더구나 종이컵은 수거의 어려움 때문에 한번 사용 후 재활용되지 않고 폐기되는 경우가 많아서 자원낭비와 환경오염을 가중시킨다는 비난을 받고 있다. 이에 대한 적극적인 대처 방안으로는 1회용품의 사용 규제보다는 이들을 효율적으로 수거하여 재활용하는 것이라

하겠다.

산업활동에서 배출되는 산업폐수에서 배출되는 폐수 중에는 유해 중금속을 함유하고 있어 적절한 처리없이 배출될 경우 소량이 존재하더라도 생태계의 먹이사슬에 의한 농축효과로 인해 그 피해가 심각해질 수 있다. 특히 중금속의 "big three"라고 알려진 납, 수은, 카드뮴은 체내에 축적되면 치명적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 또한 Davies와 Bennett²⁾에 의하면 음용수를 통한 구리 섭취량은 연수의 경우에 약 1.4mg/day 이고, 경수의 경우는 약 0.05mg/day 정도인데, Manahan³⁾과 Murley⁴⁾은 음용수내 구리의 최대 허용농도를 $3000\mu\text{g/dm}^3$ 이하로 제시하였다. 그러므로 구리와 납도 일부 고등 식물 및 미생물에 대해 유독한 금속이라 할 수 있으며, 포유동물에 대해서도 비소 및 수은과 더불어 가장 높은 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾

폐수 중의 유용자원을 회수하거나 유해물질을 제거하는 방법으로는 산·알칼리를 이용하는 화학적 처리 방법외에 미생물이나 생물질을 이용하는 방법, 이온교환수지법 및 흡착법 등이 있다. 최근에는 특

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1468
E-mail : mglee@pknu.ac.kr

히 화산석⁸⁾이나 비산재(fly ash),⁹⁾ 제올라이트,^{10,11)} 점토류,¹²⁻¹⁴⁾ 황토,¹⁵⁾ 폐각류^{16,17)} 등과 같이 버려지는 폐자원이나 값싼 천연자원을 흡착 또는 이온교환매질로 이용하고자 하는 경향이 많으며, 값이 싸고 쉽게 구할 수 있는 톱밥, 깻묵, 무연탄 등과 같이 방향족 화합물이나 셀룰로오스를 포함하는 물질을 적당한 산화제나 진한 황산으로 처리하면 이온교환체로써 충분히 이용할 수 있다는 연구 결과도 보고되고 있다.¹⁸⁻²¹⁾ 종이컵에는 양질의 섬유소가 다량 포함되어 있으므로 이를 이온교환체로서 활용할 수 있다면 환경 오염 방지 및 재활용 차원에서 매우 가치있는 일이라 생각된다. 그러나 이에 대한 연구는 아직까지는 전무한 실정이다. 상업용으로 처음 사용된 이온교환체는 제올라이트로 그 결정 구조 내에 양성원자가 부족하므로 그 결과 음전하를 띠게 되며, 이는 공극 내에 자리잡게 되는 교환가능한 양이온과 균형을 유지하고 있다. 제올라이트는 물의 연수화에 사용된 최초의 이온교환 물질이지만 최근에는 이온교환능력이 훨씬 높은 합성유기교환수지로 거의 대체되고 있으나 합성유기교환수지의 경우 가격이 비싸 폐수처리에 적용하는데는 어려움이 따른다.

본 연구에서는 한번 사용하고 버려지고 있는 막대한 양의 종이컵을 재활용하는 방안의 일환으로 이를 슬폰화시켜 이온교환체를 제조하고, 제조된 이온교환체를 실험실 폐수나 산업 폐수중에 많이 함유되어 있는 것으로 알려진 2가 중금속성분인 구리와 납 이온에 대한 흡착실험을 행하여 흡착제로서의 활용 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 실험재료

2.1.1. 코팅비닐 제거

폐종이컵을 수집하여 24시간 물 속에 넣어 둔 후, 세로로 8등분한 다음, 가로로 2등분하여 전체를 16등분으로 절단하였다. 믹서기의 칼날을 제거하고 아크릴을 이용하여 1.5cm×7cm의 크기로 날을 만든 후 모서리를 없앤 다음, 믹서기 칼날과 교체하였다. 그리고 믹서기에 물 300ml와 절단한 종이컵 3개씩을 넣고 13,000rpm으로 1분간 회전시켰다. 이렇게 하여 비닐과 펄프를 분리한 다음 이것을 망의 크기 0.6mm, 0.4mm, 0.2mm의 체에 걸러 펄프를 얻은 다음 건조기에서 50℃ 온도에서 건조시켰다.

2.1.2. 슬폰화

냉장고에 냉장 보관한 에틸알콜 120ml에 진한 황산의 첨가량을 100ml, 110ml, 120ml, 130ml, 140ml, 150ml 및 200ml로 달리하여 슬폰화 용

액을 제조하였다. 이와 같이 조제된 용액에 폐종이컵에서 얻은 시료 20g을 잘 혼합하여 10℃가 넘지 않도록 ice-water bath상에서 교반하면서 첨가 완료 후 20분간 슬폰화 하였다. 이를 증류수로 중성이 될 때까지 세척한 후 실온에서 건조시켰다.

2.1.3. 시약

본 실험에서 중금속 흡착실험에 사용된 구리 및 납 이온은 Cu(NO₃)₂·3H₂O와 Pb(NO₃)₂을 사용하여 제조하였으며, 모든 시약은 시판 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온화시킨 증류수로 각 중금속 이온에 대해 1,000mg/l의 stock solution을 제조한 후 각각 10~100mg/l로 희석하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 적외선 스펙트럼 분석

폐종이컵에서 얻은 펄프를 재료로 하여 슬폰화시킨 폐종이컵 이온교환체에 -SO₃H기가 첨가되었는지의 여부를 확인하기 위하여 ATR 법으로 FT-IR ATR(JASCO 2000)로 IR 스펙트럼분석을 하여 흡수 peak를 비교하여 슬폰화 여부를 확인하였다.

2.2.2. 금속이온 흡착능 측정

100ml 삼각플라스크에 10~100mg/l의 구리 및 납 용액 50ml를 넣은 후, 여기에 폐종이컵을 슬폰화시켜 얻은 이온교환체 0.1g을 넣고 교반하면서 일정시간 간격으로 1ml의 시료를 취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(Centrifuge 5415C)를 이용하여 8000rpm에서 3~4분 동안 원심 분리한 후 상등액을 농도분석에 사용하였다. 시간에 따른 농도변화를 측정하여 평형에 도달하였을 때 실험을 종료하였다. 용액중의 구리 및 납 이온농도는 원자흡광도계(SHIMADZU AA-6701)로 324.7nm 및 217.0nm에서 분석하였다. 중금속 이온의 평형계량계 산방법은 아래와 같이 하였다.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{1000W} \quad (1)$$

여기서 q는 폐종이컵 펄프 단위 중량 당 제거되는 중금속 이온의 양(mg/g), C₀는 중금속 이온의 초기 농도(mg/l), C_e는 중금속 이온제거 평형 후 용액 중 잔류 중금속 이온의 농도(mg/l), V는 용해된 중금속 이온의 부피(l), 그리고 W는 이온교환체의 중량(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬폰화

폐종이컵으로부터 얻은 펄프(20g)를 슬폰화 시킬 때 적절한 황산 주입량을 알아보기 위하여 슬폰화

폐종이컵을 이용한 이온교환체 제조와 중금속제거특성

용액 제조시 에탄올 120mℓ에 주입하는 황산의 양을 100mℓ, 110mℓ, 120mℓ, 130mℓ, 140mℓ, 150mℓ 및 200mℓ로 달리하면서 술폰화 실험을 행하였다.

각 경우에 얻어진 이온교환체의 이온교환능을 확인하기 위하여 10mg/ℓ의 구리 이온 함유용액 50mℓ에 이온교환체 0.1g을 넣고 구리 이온의 제거효율을 살펴보았다. Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 황산 주입량을 130mℓ 이하로 하였을 경우는 구리 이온의 제거율은 점차 감소하였으며, 황산 주입량을 130mℓ 이상으로 하였을 경우에는 약 50% 정도로 비슷한 제거율을 보였다. 본 연구에서는 에탄올 120mℓ에 황산 140mℓ를 첨가한 술폰화 용액이 적합한 것으로 사료되었다.

또한 폐종이컵을 술폰화 시켰을 때 술폰기(-SO₃H) 도입여부를 확인하기 위해 적외선 스펙트럼(IR) 분석을 행하였다. Fig. 2는 술폰화하기 전의 폐종이컵 필프(실선 1)와 적외선 스펙트럼과 폐종이컵을 술폰화시킨 이온교환체의 적외선 스펙트럼(점선 2-4)을 살펴본 그림이다. Fig. 2에서 점선 2는 에탄올 120mℓ에 황산 120mℓ를 첨가한 술폰화 용액으로 제조한 폐종이컵 이온교환체에 대한 것이고, 점선 3은 에탄올 120mℓ에 황산 130mℓ를 첨가한 술폰화 용액으로 제조한 폐종이컵 이온교환체를, 점선 4는 에탄올 120mℓ에 황산 140mℓ를 첨가한 용액으로 술폰화시킨 경우의 결과이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 폐종이컵을 술폰화시킨 이온교환체의 적외선 스펙트럼에서 술폰기에 의한 1100~1160 cm⁻¹ 영역의 흡수대가 관측된 것으로 보아 종이컵이 술폰화 되었음을 알 수 있었다. 특히 에탄올 120mℓ와 황산 140mℓ로 섞어 만든 술폰화 용액으로 제조한 이온교환체가 가장 뚜렷한 흡수대를 나타내었다.

폐종이컵을 술폰화시킨 경우에 표면의 외형적 변화를 살펴보기 위해 전자현미경 사진(Scanning electron microscope, SEM)을 촬영하였다. Fig. 3과 4는

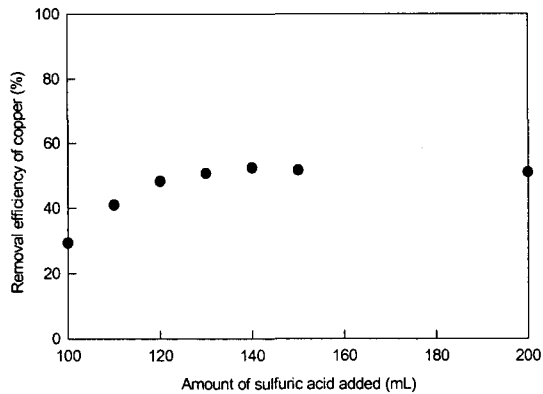


Fig. 1. Change of copper removal efficiency on amount of sulfuric acid added.

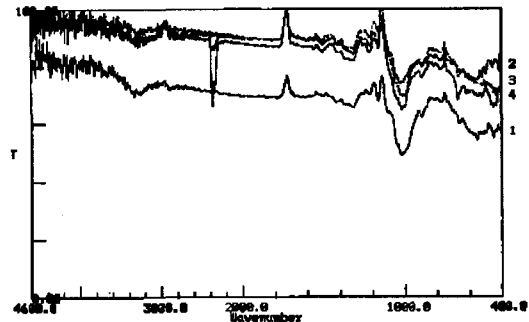


Fig. 2. Infrared spectra of sulfonated and un-sulfonated waste paper cup(1 : un-sulfonated, 2 : sulfonated with sulfuric acid of 120mℓ, 3 : sulfonated with sulfuric acid of 130mℓ, 4 : sulfonated with sulfuric acid of 140mℓ).

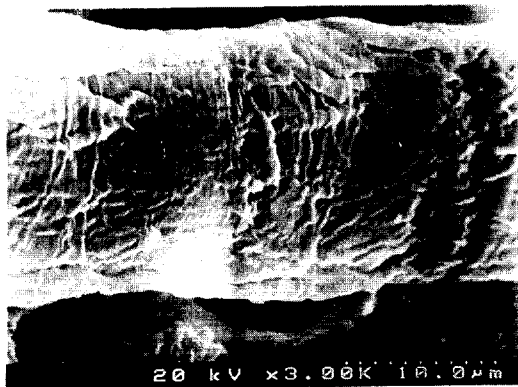


Fig. 3. SEM microphotograph of waste paper cup.

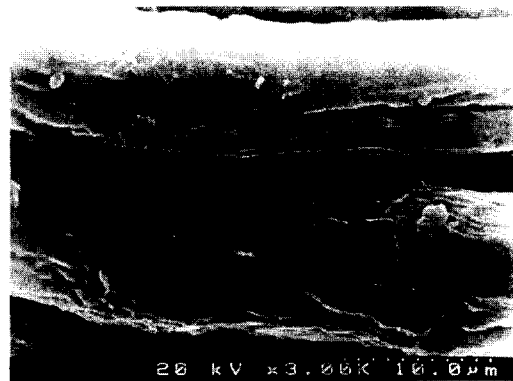


Fig. 4. SEM microphotograph of sulfonated waste paper cup.

폐종이컵의 원펠프와 폐종이컵을 술폰화 시킨 이온교환체를 전자현미경으로 3000배 촬영한 결과를 나타낸 것으로 종이컵을 술폰화시켜 얻은 이온교환체(Fig. 4)는 술폰화 시키지 않은 폐종이컵(Fig. 3)에 비해 그 형상이 달라진 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 술폰화시키지 않은 폐종이컵과 폐종이컵을 술폰화 시킨 후의 중금속 제거능을 비교한 것이다. 시료의 양을 2g/l로 하고 구리 이온 및 납 이온의 초기 농도를 10mg/l로 하여 중금속 제거량을 측정하였다. 그림에서도 알 수 있듯이 술폰화시키기 전의 폐종이컵은 구리와 납 이온의 흡착이 거의 일어나지 않는 반면, 폐종이컵을 술폰화 처리한 경우에는 각 중금속의 초기 농도가 10mg/l일 때 모두 제거됨을 알 수 있었다. 따라서 폐종이컵을 술폰화시킬 경우에는 중금속 이온 제거능이 크게 향상됨으로써 이온교환체가 만들어졌다는 사실을

확인할 수 있었다.

3.2. 폐종이컵 이온교환체의 중금속 이온제거능

Fig. 6은 구리 이온의 초기농도가 각각 5mg/l 및 30mg/l이고, pH가 6.62인 경우에 이온교환체를 2g/l로 주입하였을 때 시간에 따른 제거량을 살펴본 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 평형상태에 도달하는 시간은 30분 이내로 빠르게 진행되었으며, 초기농도가 높을 때 제거량이 증가하였다.

pH 변화에 따른 중금속 제거량을 살펴보기 위하여 구리 이온과 납 이온에 대해 pH가 6.62 및 4.64인 경우의 제거량 변화를 살펴보았다.

Fig. 7과 Fig. 8은 pH 4.64 및 pH 6.62에서 구리 이온과 납 이온의 초기농도가 30mg/l인 용액에 종이컵 이온교환체의 주입량을 2g/l로 하였을 경우에 시간에 따른 제거량 변화를 나타낸 것이다.

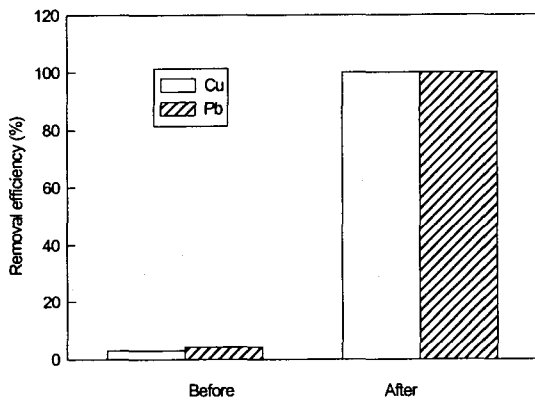


Fig. 5. Comparison of removal efficiency before and after sulfonation of waste paper cup (Initial metal ion concentration 10mg/l).

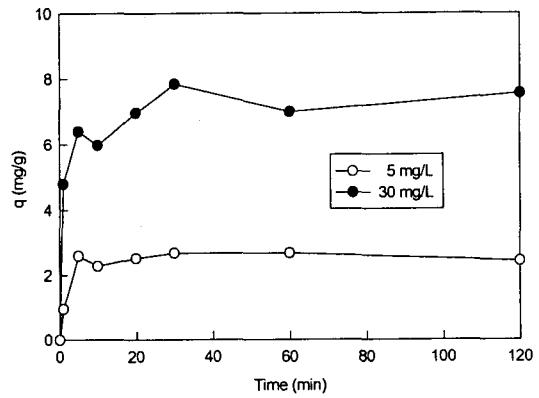


Fig. 6. Removal capacity profiles of copper with initial concentration change at pH of 6.62 (Synthesized ion exchanger : 2g/l).

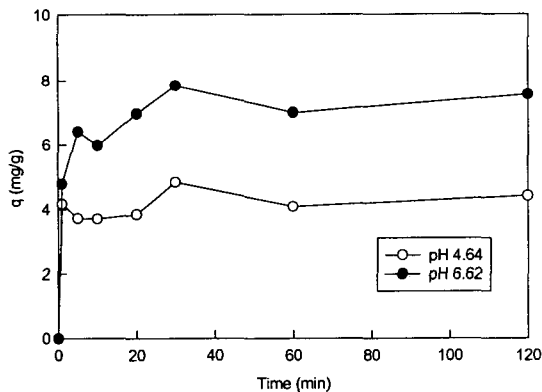


Fig. 7. Removal capacity profiles of copper at pH of 4.64 and 6.62 (Initial copper concentration : 30ppm, synthesized ion exchanger : 2g/l).

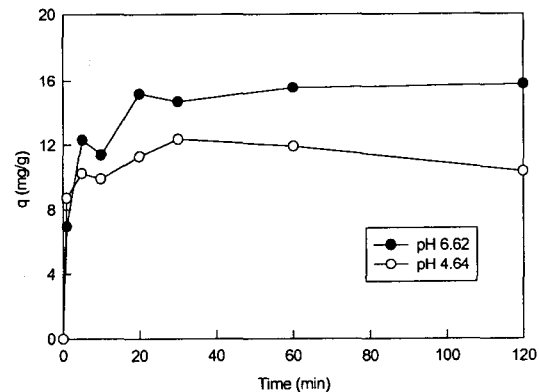


Fig. 8. Removal capacity profiles of lead at pH of 4.64 and 6.62 (Initial lead concentration : 30 mg/l, synthesized ion exchanger : 2 g/l).

Fig. 7은 구리 이온 경우의 결과로써 120min에서 살펴보면 pH 6.62일 때 제거량이 8mg/g로써 pH 4.64일 때 4.2mg/g인 것과 비교해 보면 약 2배 가량 증가하였다. 또한 납 이온의 경우에도 Fig. 8에서 보이는 바와 같이 120min에서 pH 6.64일 경우 제거량이 16mg/g이며, pH 4.64일 경우에는 10mg/g로 pH 6.62인 경우에 제거량이 1.5배 증가하였다.

Fig. 9는 pH 6.62, 구리 이온 및 납 이온의 초기 농도가 30 mg/l 일 때 시간에 따른 제거량 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 120 min에서 보면 납 이온의 경우 제거량이 16mg/g이고, 구리 이온의 경우 8mg/g로써 납 이온의 경우가 구리 이온의 경우보다 2배 가량 높게 나타났다.

Fig. 10은 pH 6.62에서 평형농도에 따른 평형제거량을 나타낸 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 평형 농도가 높아질수록 제거량은 증가하며, 납 이온의 경우가 구리 이온의 경우 보다 평형제거량은 더 큰 것으로 나타났다.

일반적으로 폐수 내에는 중금속 성분이 한 성분만이 존재하기보다는 여러 가지 중금속 이온들이 공존하는 경우가 많다. 따라서 구리 및 납 이온이 단독으로 존재하는 비경쟁적인 경우와 구리 이온과 납 이온이 용액 내에 공존하여 서로 경쟁적으로 이온 교환반응이 일어나는 경우에 대해 제거량을 검토하였다. Table 1에서 보여지는 바와 같이 질량기준으로는 구리 이온의 제거량은 7.5mg/g, 납 이온의 제거량은 15.5mg/g으로 납 이온이 많이 제거되었지만 몰 기준으로는 볼 때는 구리 이온이 0.232 mmol/g, 납 이온이 0.15mmol/g로 구리 이온이 더 많이 제거됨을 알 수 있었다. 몰 기준으로 비교시 구리 이온이 더 많이 제거되는 것은 이온교환체의 활성점을 두 금속이온이 같은 당량씩 차지하였다고

하더라도 납 이온의 이온반경(1.20Å)이 구리 이온의 이온반경(0.69Å)보다 크기²²⁾ 때문에 입체적인 방해작용을 받기 때문에 상대적으로 더 많은 구리 이온이 제거되는 것으로 생각된다. 그러나 질량기준으로는 납 이온이 구리 이온보다 더 많이 제거되는 것은 납의 원자량이 207.2g/mol로 구리의 원자량 63.5g/mol보다 3배 가량 크기 때문에 납 이온의 제거량(질량단위)이 많은 것으로 생각된다.

또한 단일 성분의 경우에 몰 기준의 제거량은 구리 이온이 0.232mmol/g이고, 납 이온이 0.15mmol/g이었으나, 혼합용액의 경우는 구리 이온이 0.145 mmol/g, 납 이온이 0.027mmol/g로 각 이온이 단일로 존재할 경우보다 제거량이 적은 것으로 나타났다. 이는 이온교환체의 한정된 활성점에 구리 이온과 납 이온이 경쟁적으로 흡착되기 때문에 단일성분의 경우 보다 적은 것으로 생각된다. 그러나 혼합용액의 경우 각 이온들의 제거량의 합은 0.172 mmol/g로써, 각 이온이 단일로 존재시의 납 이온의 제거량 0.15mmol/g보다는 높고 구리 이온의 제거량 0.232mmol/g보다는 낮은 제거량을 보였다. 이러한 이유는 혼합용액의 경우 구리 이온과 납 이온

Table 1. Comparison of adsorption capacity at competitive and non competitive of copper and lead

Ions	Ion radius (Å)	Mass base		Mole base	
		Non competitive (mg/g)	Competitive (mg/g)	Non competitive (mmol/g)	Competitive (mmol/g)
Cu	0.87	7.5	4.6	0.232	0.145
Pb	1.33	15.5	2.8	0.15	0.027
Sum			7.4		0.172

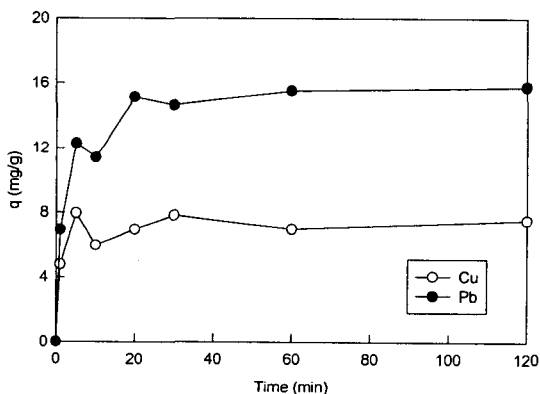


Fig. 9. Adsorption capacity profiles of copper and lead at pH of 6.62 (Initial metal concentration : 30 mg/l).

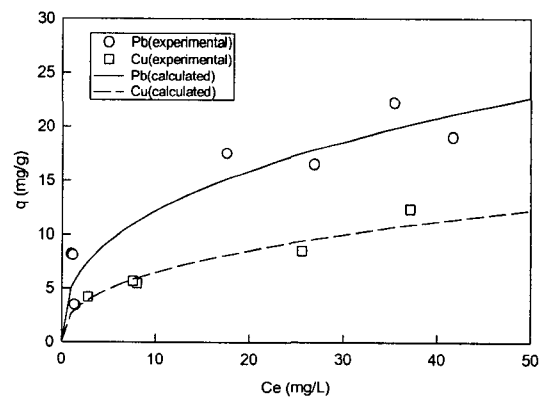


Fig. 10. Equilibrium removal capacity versus equilibrium concentration at pH of 6.62.

이 경쟁적으로 활성점을 차지함으로써 이온반경이 작은 구리 이온이 단독으로 존재할 경우보다는 제거량이 적지만, 상대적으로 이온반경이 큰 납 이온이 단독으로 흡착할 경우보다는 제거량이 많아져 구리 이온보다는 적고 납 이온보다는 많은 제거량을 보이는 것으로 사료된다.

3.5. 흡착등온식

이온교환은 흡착등온식으로 표현할 수 있다. 일반적으로 수용액종의 특정물질이 흡착체에 의해 제거되는 양은 Freundlich 식 또는 Langmuir 식을 따르는 것이 보통이다.

Freundlich 식은 다음과 같이 나타내어지며

$$q = KC_e^n \tag{2}$$

여기서 K는 흡착능, n은 흡착세기를 나타낸다.

또한 Langmuir 식은 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \tag{3}$$

여기서 q_{max} 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수를 나타낸다.

실험결과를 식(2)와 식(3)에 대입하여 비선형회귀법으로 구한 각 파라미터를 Table 2에 나타내었다. 폐종이컵을 숯분화시킨 이온교환체의 구리 및 납 이온에 대한 이온교환은 Langmuir 식보다는 Freundlich 식에 더 나은 적합성을 보여주고 있는 것으로 나타났다. 또한 실험결과와 Freundlich 식으로부터 구한 결과를 도시한 Fig. 10에서 보면 두 결과는 잘 일치하였다. 일반적으로 Freundlich 흡착식에서 1/n의 값이 0.1~0.5 범위에서 흡착이 잘 일어나고 2 이상이면 흡착이 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.^{8,15)} 본 연구에서 폐종이컵을 숯분화시켜 얻은 이온교환체의 구리 이온 및 납 이온의 경우에 대한 Freundlich 상수 K는 각각 2.60과 5.03로, 1/n값은 0.40과 0.39로 얻어져 이온교환체로서의 가치가 있는 것으로 사료된다. Langmuir 식으로 구한 최대 교환량 q_{max} 는 구리 이온의 경우 9.76mg/g, 납 이온의 경우 15.95mg/g로 얻어졌다. 이러한 결과를 Kam 등²³⁾의 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온의 제거능에 관한 연구 결

과와 비교해보면, 천연제올라이트를 사용한 경우의 결과보다는 교환능력이 우수하였으며, 전처리한 제올라이트를 사용한 경우의 결과 값과 비교할 때 이온교환용량이 거의 같은 것으로 나타났다.

4. 결 론

1회용으로 사용되고 버려지는 종이컵을 회수하여 코팅비닐을 벗긴 다음 에탄올과 황산혼합용액으로 숯분화시켜 만든 이온교환체의 구리 및 납 이온의 제거능을 조사하였다. 폐종이컵 그 자체는 중금속 교환능이 거의 없었으나 폐종이컵을 숯분화시켰을 경우 중금속 교환능이 향상되었다. 폐종이컵을 숯분화시켜 얻은 이온교환체에 의한 구리 및 납 이온의 이온교환은 약 30분 이내에 평형에 도달하였다. 또한, 용액의 pH 4.64일 경우보다 pH 6.62일 경우 폐종이컵을 숯분화시킨 이온교환체 단위 무게당 구리 및 납 이온의 제거량이 높게 나타났으며, 폐종이컵 이온교환체의 구리 및 납 이온에 대한 최대교환용량은 구리 이온의 경우 9.79mg/g, 납 이온의 경우 약 15.95mg/g이었다.

참 고 문 헌

- 1) 김인배, 김승호, 김병욱, 박주량, 2000, 최신폐기물, 신광문화사, 15.
- 2) Davies, D. J. A. and B. G. Bennett, 1983, Exposure Commitment Assessments of Environmental Research Centre, London.
- 3) Manahan, S. E., 1991, Environmental Chemistry, Lewis, Chelsea, MI, 5th ed.
- 4) Murley, L., 1992, Pollution Handbook, National Society for Clean Air and Environmental Protection, Brighton.
- 5) Kabata-Pendias, A. and H. Pendias, 1984, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton.
- 6) Train, R. E., 1979, Quality Criteria for Water, Castle House, London.
- 7) Bowen, H. J. M., 1979, The Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, London.
- 8) Lee, M. G. and K. H. Suh, 1996, Study on Adsorption of heavy metal ions by Cheju scoria, J. of Kor. Environ. Sci. Soc., 5(2), 195-201.
- 9) Lee, M. G., G. Yi, B. J. Ahn, and F. Roddick, 2000, Conversion of coal fly ash into zeolite and heavy metal removal characteristics of the

Table 2. Parameters of Langmuir and Freundlich model

Ion	Langmuir			Freundlich		
	q_{max}	b	R^2	K	1/n	R^2
Cu	9.79	0.3958	0.8352	2.6026	0.3959	0.9447
Pb	15.95	0.2444	0.4226	5.0249	0.3848	0.7395

- products, *Kor. Jour. of Chem. Eng.*, 17(3), 325-331.
- 10) Kim, M. S., W. T. Kwon, and K. S. Jeon, 1987, Cation exchanger properties of synthetic zeolite A from kaolin, *Hwahak Konghak*, 25(6), 570-577.
 - 11) Kim, Y., D. S. Kim, S. B. Jang, and S. Y. Park, 1996, Studies on the removal of metal ions with domestic Pohang zeolites and synthetic zeolites, *J. of KSEE*, 18(5), 2-16.
 - 12) Altm, O., H. O. Ozbelge and T. Dogu, 1998, Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions., *J. Colloid and Interface Sci.*, 198, 130-140.
 - 13) Du, Qing, Z. Sun, W. Forsling, and H. Tang, 1997, Adsorption of copper at aqueous illite surfaces, *J. Colloid and Interface Sci.*, 187, 232-242.
 - 14) Nikiforv, I. A., A. Y. Nikiforov, and V. P. Sevost'yanov, 1997, Sorption of heavy metal cations on silica clay, *Russian J. Applied Chem.*, 70(7), 1215-1216.
 - 15) Jeong, E. D., H. S. Kim, K. W. Park, and U. H. Paek, 1999, A study on physical properties and adsorption characteristics of heavy metal ions of loess, *J. of Kor. Environ. Sci.*, 8(4), 491-496.
 - 16) Choi, K. S. and H. S. Ahn, 1990, A study on synthesis of cross-linked chitosan phosphate and adsorption characteristics of metallic ions, *Polymer*, 14(5), 516-526.
 - 17) Park, H. J., B. H. Lee, B. H. Lee, S. U. Jeong, J. W. Jeong, and U. Jeong, 2001, Calcination characteristics of *Corbicular japonica* and *Ostrea virginica*, *J. of KSEE*, 23 (11), 1835-1842.
 - 18) 황명천, 맹기석, 1980, 톱밥이온교환체를 이용한 염산-에탄올 혼합용액에서의 양이온분포계수 및 그의 분리에 관한 연구, 충남대 공업교육연구소 논문집, 3(2), 102-106.
 - 19) Kim, D. W., H. Y. Song, M. C. Hwang, and H. H. Ryu, 1981, Capacity of oil cake ion exchanger, *J. of Kor. Chem. Soc.*, 25(5), 300-305.
 - 20) Song, H. C. and M. C. Hwang, 1981, Soybean oil cake as cation exchanger, Report Ind. Edu. Res. Center, Chungnam Nat. Univ., 4(1), 173-178.
 - 21) 김동원, 유화상, 1985, 탄종별 양이온교환체의 합성과 그의 이온교환용량, 대한공업교육학회지, 10(2), 143-152.
 - 22) Volesky, B., 1990, Biosorption of heavy metals, CRC press, 158.
 - 23) Kam, S. K., D. S. Kim, and M. G. Lee, 1999, Comparison of removal performance of divalent heavy metals by natural and pretreated zeolites, *J. of Kor. Environ. Sci. Soc.*, 8(3), 399-409.