

환경친화형 셀룰로오스계 유도체의 합성 및 폐수내 중금속 이온 흡착거동 연구

이순홍[†] · 배중돈

안양대학교 환경공학과

(2005년 8월 9일 접수, 2005년 11월 16일 채택)

Studies on Adsorption Behaviour for Heavy Metal Ions from Waste Water Using Eco-philic Cellulose Derivatives

Soon-Hong Lee[†] · Joong-Don Bae

Department of Environmental Engineering, Anyang University

ABSTRACT : Graft copolymers were synthesized from methylcellulose(MC) and acrylic acid(AA) with active carboxyl groups in the presence of potassium persulfate($K_2S_2O_8$) initiator to enhance adsorption capacity of toxic heavy metal such as Pb^{2+} and Cu^{2+} from wastewater. The resulting grafted copolymers(MC-g-AA/PAA) were mixture of the graft copolymers from MC and AA(MC-g-AA) and polyacrylic acid homopolymers(PAA). The degree of grafting was increased with rising concentration of monomer and initiator under the reaction conditions at $60^\circ C$, 3 hrs. The water insoluble property of MC-g-AA showed more than 19.7% degree of grafting. So that it could be an adsorbent of heavy metals. Adsorption characteristics of the MC-g-AA were evaluated depending on the degree of grafting, pH of wastewater, adsorption time, dosage of MC-g-AA and concentration of heavy metals in the different conditions. Degree of grafting, and initial concentration of heavy metal ions increased, the adsorption amount of Pb^{2+} and Cu^{2+} increased, but added MC-g-AA increased, the adsorption amount per unit weight of Pb^{2+} and Cu^{2+} decreased. The MC-g-AA showed the high Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption amount in the range pH 4~6. Also all of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions reached in adsorption equilibrium in neighborhood 4 hours. The adsorption of heavy metals described by Freundlich isotherm, it was determined the value of $1/n$ of Pb^{2+} and Cu^{2+} that 0.4294 and 0.3453, respectively.

Key Words : Methylcellulose, Acrylic Acid, Graft Copolymer, Heavy Metal, Adsorption, Freundlich Isotherm

요약 : 개시제로 potassium persulfate($K_2S_2O_8$)를 사용하여 methylcellulose(MC)에 중금속 이온과 친화력이 우수한 carboxyl(-COOH)기를 도입하기 위하여 acrylic acid(AA)를 그래프트 공중합시켜 얻어낸 반응생성물(MC-g-AA)을 중금속 이온 흡착제로 적용하였다. MC-g-AA의 그래프트율은 개시제 및 단량체의 농도가 높을수록 증가하였으며 그래프트율 19.7% 이상의 MC-g-AA는 물에 용해되지 않았다. MC-g-AA의 중금속 흡착 특성을 평가하기 위해 MC-g-AA의 그래프트율, 폐수의 pH, 흡착시간, MC-g-AA의 주입량 및 폐수내 Pb^{2+} , Cu^{2+} 이온의 농도에 따른 흡착실험을 진행하였다. 흡착실험 결과 MC-g-AA는 pH 4~6 범위에서 Pb^{2+} , Cu^{2+} 이온에 대한 높은 흡착량을 나타내었으며 그래프트율 및 초기 중금속 이온의 농도가 높을수록 MC-g-AA의 중금속 흡착량은 증가하였으나 MC-g-AA의 주입량이 늘어날수록 MC-g-AA 단위 무게당 흡착량은 감소하였다. MC-g-AA에 의한 중금속 흡착을 Freundlich 등온흡착 모델로 표현한 Pb^{2+} , Cu^{2+} 이온의 $1/n$ 은 각각 0.4294, 0.3453로 나타났다.

주제어 : 메틸셀룰로스, 아크릴산, 그래프트 공중합체, 중금속, 흡착, Freundlich Isotherm

1. 서론

최근 급속한 산업발달로 인하여 산업폐수 발생량은 증가하고 있으며 이로 인한 수자원 오염은 날로 심각한 상태에 이르고 있다.¹⁾ 특히 폐수중에 함유된 유독성의 크롬, 구리, 납 및 아연 등과 같은 중금속 이온이 수계에 유출되면 생태계 및 인체에 치명적인 피해를 줄 수 있기 때문에 중금속이 함유된 폐수의 제거 및 처리를 위한 노력이 다각적으로 이루어지고 있다.²⁾

중금속이 함유된 폐수처리 방법에는 미생물을 이용하는 생물학적 처리방법, 용존이온을 수산화물등으로 응집 침전시키는 응집침전법, 증발법, 전기분해 회수법, 막분리법, 용매추출법, 흡착법 또는 이온교환수지법, 계면활성제를 이용한 부상법 등이 있다.³⁾ 최근들어 폐수내 중금속 이온의 경제적, 친환경적 처리의 일환으로 중금속 이온과 친화력이 있는 무독성 천연자원의 개질을 통해 각종 흡착제나 중금속 처리제⁴⁻⁸⁾의 적용 여부에 관한 연구, 동·식물질 재료를 흡착제로 이용하여 수중에 함유되어 있는 중금속류를 제거하는 연구⁹⁻¹²⁾ 등이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 천연고분자를 수처리제로 적용하기 위해 cellulose로부터 합성되는 수용성 고분자인 methylcellulose에 중금속 이온과 친화력이 우수한 carboxyl기를 도입하고자 acrylic

[†] Corresponding author

E-mail: ishchem@aycc.anyang.ac.kr

Tel: 031-467-0960

Fax: 031-467-0780

acid 단량체를 그래프트 공중합하였으며 그래프트 공중합체 별 수용해 특성에 따른 중금속 이온의 흡착거동을 평가하여 수처리제로 적용가능성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 cellulose계 유도체 합성을 위해 methylcellulose (MC)는 Kanto Chemical사 시약(4000cps)을 사용하였으며 단량체인 acrylic acid(AA)는 Junsei Chemical사의 특급시약을 감압증류하여 사용하였다.

반응 개시제인 potassium persulfate($K_2S_2O_8$)는 Kanto Chemical사의 제1급 시약을 사용하였으며 응집 실험용 중금속 폐수는 Duksan Pure Chemical사의 특급시약을 이용하여 표준용액으로 제조하였다. Methylcellulose와 acrylic acid의 그래프트 공중합체(MC-g-AA)는 직접 제조한 것을 사용하였으며 그 외 시약은 1급 및 특급시약을 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 그래프트 공중합

Methylcellulose와 acrylic acid의 그래프트 공중합 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 500 mL 4구 flask에 증류수를 용매로 사용하여 MC 6 g을 60°C에서 분산시키고 다시 30°C에서 일정량의 acrylic acid와 개시제인 KPS 3.7×10^{-4} , 3.7×10^{-3} mol dm^{-3} 를 넣어 용액의 농도가 3wt%가 되도록 하였다. 온도가 일정하게 유지되도록 물중탕 장치하여 질소가스 주입하 30°C에서 3시간 반응시켰다. 이어서 반응액의 온도를 60°C로 올려 반응을 종결하면 methylcellulose와 acrylic acid의 그래프트 공중합체인 MC-g-AA/PAA가 생성되고 그 중 MC-g-AA는 석출되며 acrylic acid 단일중합체(Polyacrylic acid; PAA)는 수용액에 남게된다. 이를 진공여과한 후 석출된 MC-g-AA가 용해되지 않도록 60°C 온수로 수회 수세하여 acrylic acid 단일중합체와 그래프트 반응에 참여하지 못한 미반

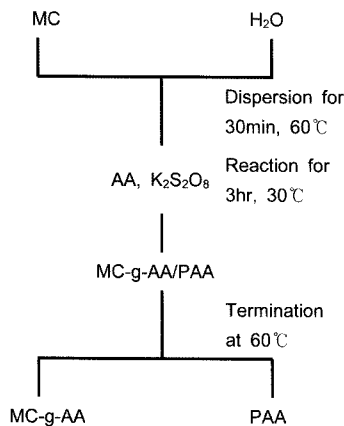


Fig. 1. Flow diagram for graft copolymerization of acrylic acid onto methylcellulose.

응 단량체를 제거하였다. 정제된 MC-g-AA 시료에 함유되어 있는 수분 제거시 관능기의 열화를 방지하기 위해 감압건조하였으며 여액을 중화적정법에 따라 그래프트율을 측정하였다.

2.2.2. 그래프트 공중합체 확인

합성한 중합체는 분말화하여 적외선 분광광도계(Nicolet 5DX FT-IR)에 의해 화학적 구조를 확인하였다.

2.2.3. MC-g-AA의 수용해특성 평가

활성기를 가지고 있는 MC-g-AA를 중금속 흡착제로서 적용하기 위해 그래프트율에 따른 수용해 특성을 평가하였다.

2.2.4. MC-g-AA의 morphology 분석

흡착체는 흡착체 표면의 활성기와 함께 표면구조 및 pore 유무에 따라 흡착성능에 큰 차이를 나타낸다. 본 실험의 반응생성물인 MC-g-AA의 morphology 특성을 평가하기 위해 시료를 Pt coating하고 약 2000배 확대하여 주사전자현미경(FEI사, XL30 ESEM-FEG)으로 표면구조를 관찰하였다.

2.2.5. 흡착실험

그래프트율이 19.7~25.3%인 MC-g-AA는 수불용이므로 흡착제로 사용하여 구리 및 납폐수(10 mg/L) 200 mL에 대하여 MC-g-AA의 그래프트율, 폐수의 pH, MC-g-AA 주입량, 폐수농도 및 흡착시간을 변화시키면서 shaking water bath를 이용하여 batch test를 실시하였다. 이후 접촉 교반을 거친 폐수는 진공여과기를 이용하여 고액분리하였으며, 여액은 원자흡광광도계(Shimadzu사, AA-6601F)로 각 조건별 중금속 농도를 측정하고 중금속 흡착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 그래프트 공중합체 확인

FT-IR 분석에 의한 그래프트 공중합체의 확인 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 주원료 MC(a)의 경우 2,940 cm^{-1} 에서 C-H stretching band가 강하게 나타나고 있으며 PAA(c)는 1,730 cm^{-1} 부근에서 C=O의 강한 흡수 band를 관찰할 수 있었다. 그래프트 공중합체인 MC-g-AA(b)의 경우 2,940 cm^{-1} 에서 MC의 C-H band가 상대적으로 감소하고, 동시에 1,730 cm^{-1} 부근에서 AA의 특성 peak가 나타나는 것으로 보아 MC에 AA가 그래프트 공중합 되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 그래프트율 변화

MC에 대한 AA 주입량, 개시제의 농도 및 반응시간에 따른 그래프트율 변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 3에 반응시간에 따른 그래프트율의 변화를 측정한 결과 그래프트율은 30분 이내에 급격히 증가하고 1시간 정도에서 거의 최대 그래프트율에 도달하였다. 이는 초기 반응시간 30분 이내에서는 성장반응이 우세하고 1시간 이상에서

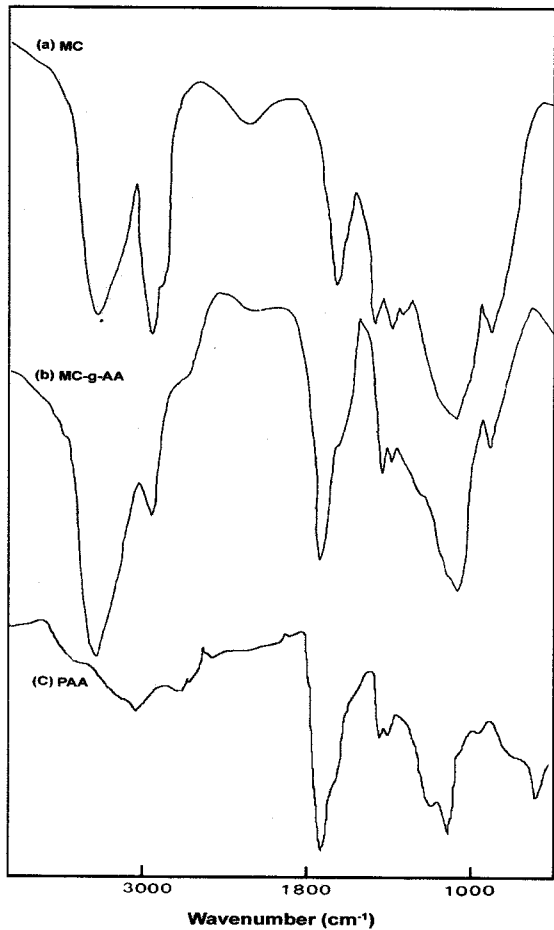


Fig. 2. FT-IR spectra of MC(a), MC-g-AA(b) and PAA(c).

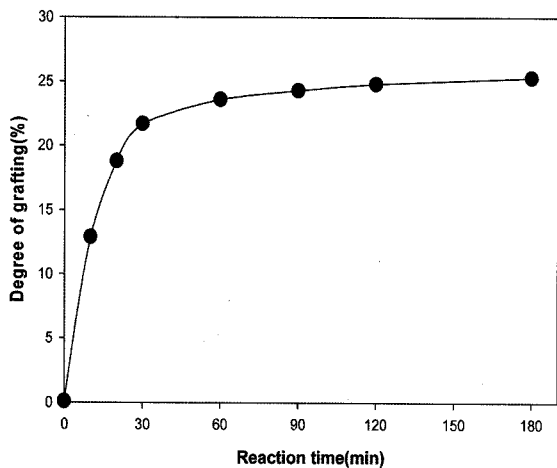


Fig. 3. Effect of reaction time on the degree of grafting.

는 정지반응이 우세하기 때문으로 생각된다. Fig. 4에 MC에 대한 acrylic acid 주입량 및 개시제 농도에 따른 그래프트율을 변화를 측정된 결과 MC에 대한 AA의 무게비가 같을 때 개시제의 농도가 $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 인 경우 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 일 때보다 높은 그래프트율을 얻을 수 있었다. 이는 개시제로 사용된 potassium persulfate가 수용액 속에서 균형적 해리에 의해 자유라디칼을 생성하고 MC 골격사슬을 파괴시

키지 않으면서 MC의 골격으로부터 불완전한 수소 원자 하나를 취하여 그래프트 중합이 일어나는 macroradical을 생성하기 때문이다.¹³⁾ 따라서 동일 조건하에서는 개시제의 농도가 상대적으로 높으면 골격사슬에 다수의 단사슬이 생성되고 개시제의 농도가 낮으면 소수의 장사슬이 생성되기 때문에 개시제의 농도가 높을수록 그래프트율이 높게 나타나는 허¹⁴⁾의 연구결과와 일치하였다.

Fig. 5에 potassium persulfate의 free radical, macroradical 생성 및 예상 그래프트 중합 반응식을 나타내었다.

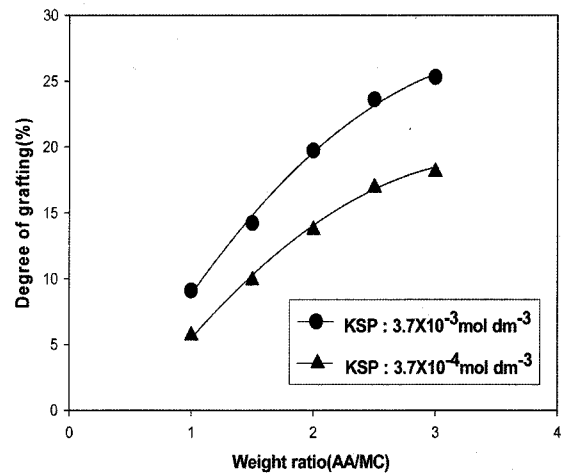


Fig. 4. Effect of weight ratio of AA to MC on the degree of grafting.

Table 1. Water soluble characteristics of MC-g-AA

AA/MC weight ratio	Degree of grafting (%)	Solvent	Soluble characteristics MC-g-AA
1	9.1	water	soluble in cold water
1.5	14.2	water	soluble in cold water
2	19.7	water	insoluble
2.5	23.6	water	insoluble
3	25.3	water	insoluble

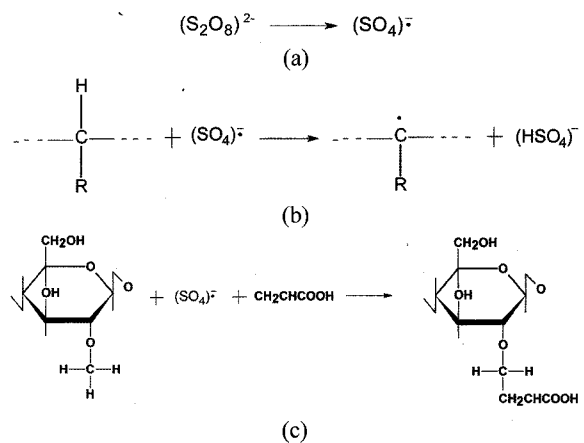


Fig. 5. Reaction mechanism for formation of free radical(a), macroradical(b) and graft copolymer(c).

개시체의 농도에 관계없이 MC에 대한 AA의 무계비가 증가할수록 그래프트율은 증가하였다. 단, 무계비가 1:2.5(MC:AA) 이상인 경우에는 그래프트율의 증가폭이 감소되었는데, 이는 MC 골격에 생성될 수 있는 radical site가 한정되어 있기 때문에 AA의 첨가량이 증가하여도 그래프트율의 증가폭은 감소하는 것으로 사료된다.

3.3. 수용해특성 평가

Table 1에 MC-g-AA의 수용해 특성 평가에 대한 결과를 나타내었다. MC-g-AA는 그래프트율이 14.2%까지는 20℃ 이하의 냉수에 용해되었고 그래프트율이 19.7% 이상일 경우 수온에 관계없이 용해되지 않았다. 이는 본 연구에서 사용한 MC가 냉수에 용해되며 온수에 용해되지 않는 특성이 중합 반응 이후에도 유지되는 것으로 판단된다. 따라서 MC-g-AA를 폐수내 중금속 흡착제로 사용하기 위해서는 그래프트율이 19.7% 이상의 물에 녹지 않는 시료가 적절하였다.

3.4. 표면 관찰

활성탄과 같은 흡착제는 표면의 다공성 구조로 인하여 비표면적과 표면 roughness가 크기 때문에 물리적 흡착력이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 MC-g-AA의 표면구조는 중금속의 흡착능을 평가하는데 있어서 중요인자가 될 것이다.

Fig. 6에 MC-g-AA(그래프트율 25.3%)의 표면구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 합성된 MC-g-AA는 표면 roughness가 크고 표면에 많은 끝을 가지고 있어 carboxyl기에 의한 화학적 흡착과 표면구조에 따른 물리적 흡착을 발현할 것으로 사료된다.

3.5. 중금속 이온 함유폐수 흡착효율 평가

3.5.1. 그래프트율별 중금속 이온 흡착특성

최적 그래프트율 결정을 위해 그래프트율에 따른 Pb²⁺ 이온 흡착량을 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 그래프트율이 증가할수록 Pb²⁺ 이온 흡착량은 증가하였으며 이는 그래프트율이 증가함에 따라 중금속과의 친화력이 우수한 -COOH의 양이 증가하여 중금속 이온과 화학적으로 흡착반응 할 수 있는 기회가 늘어났기 때문으로 사료된다.



Fig. 6. SEM photo of MC-g-AA.

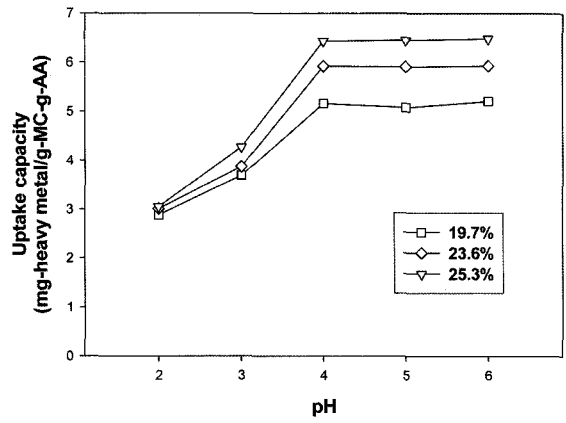


Fig. 7. Pb²⁺ ion uptake efficiency with degree of grafting. ※ MC-g-AA dosage : 0.3 g uptake time : 6 hr.

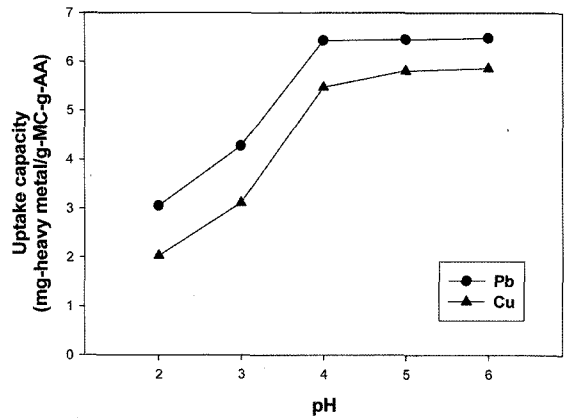


Fig. 8. The amount of uptakes Pb²⁺ and Cu²⁺ ions with pH. ※ MC-g-AA dosage : 0.3 g uptake time : 6 hr.

3.5.2. pH별 중금속 이온 흡착특성

MC-g-AA의 중금속 이온 흡착에 pH가 미치는 영향을 관찰하기 위해 각 중금속의 농도를 10 mg/L로 제조한 후 NaOH 및 HNO₃을 사용하여 pH를 2~6으로 조정하고 그래프트율 25.3%의 MC-g-AA가 균일한 입도를 갖도록 150 mesh 체거름하여 흡착제로 사용하였다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 pH 4이하에서는 pH가 감소할수록 중금속 이온의 흡착량이 감소하였고 pH 4~6 범위 에서는 높은 흡착량을 나타내었다. Lee¹⁵⁾의 pH에 따른 Pb²⁺ 이온종의 검토에서 pH 5까지는 Pb²⁺ 이온으로 존재하며 pH 6에서는 Pb²⁺ 98%, Pb(OH)⁺ 2%, pH 7에서는 Pb²⁺ 83% Pb(OH)⁺ 17%, pH 8에서는 Pb²⁺ 83%, Pb(OH)⁺ 16%, Pb(OH)₂ 1%와 같이 존재한다고 하였다. 이는 H⁺이온의 농도가 높을수록 Pb²⁺이온과 같은 중금속 이온이 이온화 하려는 경향이 높고 H⁺이온이 MC-g-AA의 흡착부위에 중금속 이온과 경쟁적으로 흡착반응이 일어나기 때문으로 사료된다.³⁾

3.5.3. 시간에 따른 흡착특성

흡착시간을 1시간에서 12시간까지 변화시키면서 Pb²⁺, Cu²⁺ 이온의 흡착량 변화를 관찰하였다. Fig. 9에서 흡착시간에 따라 Pb²⁺, Cu²⁺ 이온 모두 4시간 정도에서 흡착평형에 도달하

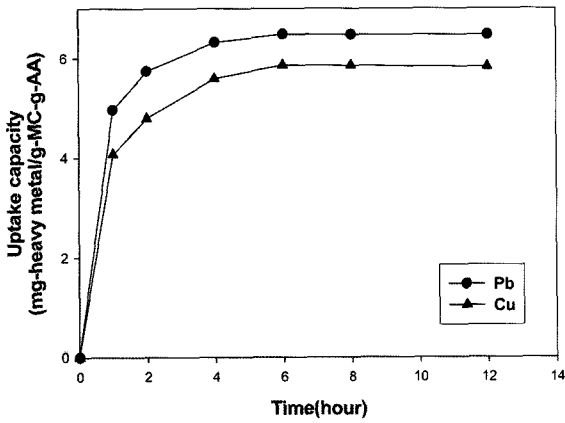


Fig. 9. The amount of removed Pb^{2+} , Cu^{2+} ion with uptake time.
 ※ MC-g-AA dosage : 0.3 g, pH 6.

었다. 또한 MC-g-AA의 g당 중금속 이온 흡착량은 Pb^{2+} , Cu^{2+} 이온이 각각 최대 6.48 mg, 5.86 mg으로 나타났다. 이와 같이 그래프트 공중합체에 대해 Pb^{2+} 및 Cu^{2+} 의 흡착량이 차이를 보이는 것은 여러 가지 요인이 관련되어 있지만 특히, 중금속의 흡착은 원자가 및 원자번호가 클수록 증가¹⁶⁾하고, 이온 반경이 큰 이온일수록 흡착제에 대한 이온의 선택성이 증가¹⁷⁾한다는 일반적인 경향과 일치하였다.

3.5.4. MC-g-AA 주입량별 흡착효율

MC-g-AA의 주입량에 따른 중금속 흡착량을 평가하기 위하여 Pb^{2+} 및 Cu^{2+} 이온 용액 (10 mg/L) 200 mL에 대해 MC-g-AA의 양을 0.3 g, 0.5 g, 0.7 g, 및 0.9 g으로 변화시킨 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서와 같이 MC-g-AA의 주입량이 증가할수록 중금속 흡착량이 감소하는 것은 흡착제로 사용된 MC-g-AA의 양이 많아지면서 MC-g-AA의 표면구조에 의한 물리적인 흡착 및 -COOH기에 의한 화학적 흡착 site가 증가하여 흡착제 단위무게당 흡착가능한 중금속 이온이 감소하기 때문으로 사료된다.

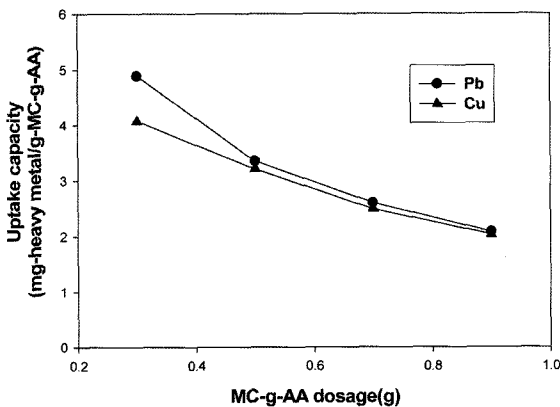


Fig. 10. The effect of MC-g-AA weight on the uptakes of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions.
 ※ pH 6, uptake time : 1 hr.

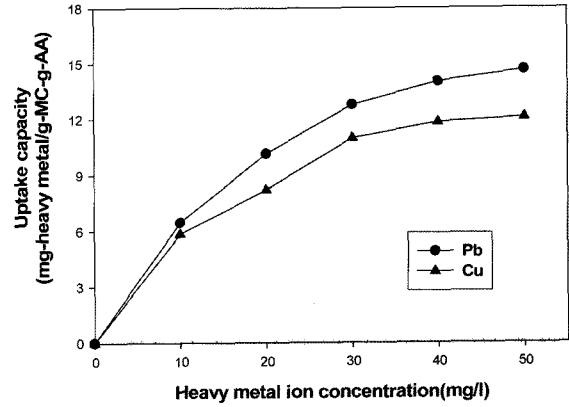


Fig. 11. The effect of initial Pb^{2+} and Cu^{2+} ion concentration on the uptake.
 ※ MC-g-AA dosage : 0.3 g uptake time : 6 hr, pH 6.

3.5.5. 중금속 농도에 따른 영향

Fig. 11에 Pb^{2+} , Cu^{2+} 이온의 농도가 증가함에 따라 MC-g-AA의 흡착량의 변화를 나타내었다. Pb^{2+} , Cu^{2+} 이온의 농도가 높아질수록 흡착제 단위 무게당 각 중금속 이온의 흡착량은 증가하나 증가폭은 감소하였다. 이러한 결과는 초기 중금속 이온의 농도가 높을수록 MC-g-AA와 중금속과의 접촉기회가 늘어나고 흡착이 진행되면서 MC-g-AA의 흡착 가능한 site가 감소하기 때문으로 사료된다.

3.6. 등온흡착식

흡착제의 흡착능을 평가하기 위하여 실측경값을 이용한 경험식으로 Freundlich 등온흡착식을 많이 이용한다. Freundlich 식은

$$\frac{X}{M} = KC \frac{1}{n}$$

- X : 흡착된 피흡착질,
- M : 흡착제의 중량,
- C : 흡착제 처리후의 평형농도,
- K, n : 상수

로 나타내며, 흡착량과 농도와의 관계를 양대수의 그래프에 plot하고 그래프상에 직선으로 데이터를 도식하면 직선식에 의해 상수

$$\log \frac{X}{M} = \frac{1}{n} \log C + \log K$$

K 및 n값을 구할 수 있다. 이때 직선식의 K값이 크고 1/n (기울기)값이 0.1~0.5일 때 흡착이 쉽게 이루어지며 2보다 클 경우 흡착제 사용량이 증가하여도 흡착량이 현저히 저하되는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾

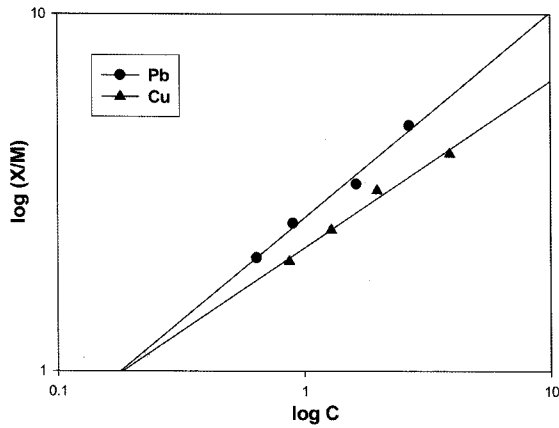


Fig. 12. Freundlich isotherm for adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ ion on MC-g-AA.

Fig. 12에 Pb²⁺ 및 Cu²⁺ 이온에 대한 MC-g-AA의 등온흡착 직선을 나타내었으며, Pb²⁺ 및 Cu²⁺ 이온의 K값은 각각 0.185 및 0.188, 1/n(직선의 기울기)는 각각 0.4294 및 0.3453으로 흡착제 증가에 따라 피흡착질에 대한 효과적인 흡착능을 보일 것으로 판단된다.

4. 결론

수용성 methylcellulose에 단량체인 acrylic acid를 그래프트 공중합시켜 분자구조내 -COOH기를 갖는 중금속 흡착제를 제조하여 중금속 이온 함유 폐수에 대해 MC-g-AA의 그래프트율, 폐수의 pH, 흡착시간, MC-g-AA의 주입량 및 농도에 따른 흡착 특성을 평가했다.

1) MC에 대한 AA의 무계비가 같고 개시제의 농도가 3.7×10⁻³ mol dm⁻³인 경우 3.7×10⁻⁴ mol dm⁻³일 때보다 높은 그래프트율을 나타내었으며 개시제의 농도에 관계없이 MC에 대한 AA의 무계비가 증가할수록 그래프트율은 증가하였다. 단, 무계비가 1:2.5(MC:AA) 이상인 경우 그래프트율의 증가폭은 감소하였다.

2) 반응시간에 따른 그래프트율은 30분 이내에 급격히 증가하고 1시간 정도에 거의 최대 그래프트율에 도달하였다. 이는 초기 반응시간 30분 이내에서는 성장반응이 우세하고 1시간 이후에서는 정지반응이 우세하기 때문으로 사료된다.

3) MC-g-AA는 그래프트율이 14.2% 정도까지는 냉수에 용해되었고 그래프트율이 19.7% 이상일 경우 물에 용해되지 않았다. 또한 FT-IR 분석에 의해 MC에 AA가 그래프트 공중합 되었음을 확인하였으며 SEM 측정 결과 MC-g-AA의 표면 roughness가 크고 표면에 많은 골을 가지고 있었다. 따라서 MC-g-AA를 흡착제로 적용시 중금속과 친화력이 큰 carboxyl (-COOH)기의 화학적 흡착력과 표면구조에 따른 물리적 흡착력을 기대할 수 있었다.

4) 흡착실험에서 그래프트율, 초기 중금속 이온의 농도가 증가할수록 MC-g-AA의 흡착량은 증가하였으나 MC-g-AA

의 주입량이 증가할수록 MC-g-AA 단위 무게당 흡착량은 감소하였으며 pH 4 이하에서는 pH가 내려갈수록 흡착량이 감소하였으며 pH 4~6 범위에서는 높은 흡착량을 나타내었다.

5) Pb²⁺, Cu²⁺ 이온 모두 1시간 이내에 빠른 흡착반응이 일어났으며 그 후 서서히 흡착반응이 일어나 4시간 정도에서 흡착평형에 도달하였다.

6) Pb²⁺, Cu²⁺ 이온에 대하여 Freundlich 등온흡착식을 적용한 결과 K값은 각각 0.185, 0.188이었으며, 1/n 값은 각각 0.4294, 0.3453으로 효과적인 흡착능을 보이는 0.1~0.5 사이의 적정범위로 흡착제로서 적용 가능할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 선도연구자지원(과제번호: KRF-2002-041-D00334)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, "90폐수 배출시설 조사 결과 보고서"(1990).
2. Benefield, L. D., "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall Inc. (1982).
3. 김상규, 현성수, 이민규 "제주 스크리아에 의한 구리 및 납 이온의 흡착특성," 대한환경공학회지, **24**(1) 57~69(2002).
4. Leusch, A., Holan, Z. R., and Volesky, B., "Biosorption of Heavy Metals(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **62**(3), 279(1995).
5. Ahn, K. H., Shin, Y. K., and Shu, K. H., "Removal, Recovery, and Process Development of Heavy Metals by Immobilized Biomass Methods," *J. of Environ. Sci.*, **6**(1), 61(1997).
6. Rayford, W. E., Wing, R. E., and Doane, W. M., "Carboxyl-Containing Starch Graft Polymer: Preparation and Use in Heavy Metal Removal," *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**(1), 105(1979).
7. Wing, R. E., "Corn Starch Compound Recovers Metals from Water," *Ind. Wastes*, **21**(1), 26(1975).
8. Tashiro, T. and Shimura, Y., "Removal of Mercuric Ions by System Based on Cellulose Derivatives," *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**(2), 747(1982).
9. Miyamoto, T., Sugitani, M., Ito, H., Kondo, T., and Inakaki, H., "Interaction of wool keratine and its derivatives with heavy metal ion. I Preparation and properties of crosslinked keratine gels," *J. Soc. Fiber Sci. Tech.*, **34**, T16~T26(1978).
10. Larse, V. J. and Schierup, H. H., "The use of straw for removal of heavy metals from waste water," *J. Environ.*

- Qual.*, **10**, 188(1981).
11. Kimura, M., Yamashida, H., and Korata J., "Use of green tea as an adsorbent of several metal ions in water," *Bunseki Kagaku*, **305**, 400(1986).
 12. 정석희, 김상규, 이민규, "생물질재료에 의한 중금속 흡착에 관한 연구," *한국환경과학회지*, **2**(4), 357(1993).
 13. Mukhopadhyay, S., Prasad, J., and Chatterjee, S. R., "Grafting of Acrylic Acid onto Methylcellulose," *Makromol. Chem.*, **176**(1), 1(1975).
 14. 허훈, 메틸셀룰로오스와 아크릴산 그래프트 공중합체막의 용질투과성, 한양대학교(1991).
 15. Lee, J. E., "Lead adsorption in the wastewater by natural zeolite," *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **12**, 90~96(1981).
 16. Holan, Z. R. and Volesky, B., "Biosorption of Lead and Nickel by Biomass of Marine Algae," *Biotechnol. Bioeng.*, **43**(11), 1001~1009(1984).
 17. 최병순, 국승욱, 김진환, 이동훈, 박철희, 토양오염개론, 동화기술, pp. 70~71(1999).
 18. 北川睦夫, 活性炭 水處理技術과 管理, 신광문화사, pp. 64~66(1995).