

중금속 제거용 흡착제로서의 철광사 적용

양재규 · 유목련 · 이승목[†]

관동대학교 토목 · 환경학부

(2005년 10월 19일 접수, 2005년 11월 23일 채택)

Application of Iron Sand as Adsorbent for the Removal of Heavy Metal

Jae-Kyu Yang · Mok-Ryun Yu · Seung-Mok Lee[†]

School of Civil & Environmental Engineering, Kwandong University

ABSTRACT : Iron sand, having iron as a major component, was applied in the treatment of synthetic wastewater containing Cu(II) or Pb(II). To investigate the stability of iron sand at acidic condition, dissolution of Fe and Al was studied with variation of solution pH ranging from 2 to 4.5. Iron concentration in the extracted solution was below the emission regulation of wastewater even at a strong acidic condition, pH 2. Although an important concentration of aluminum was extracted at pH 2, the dissolution greatly decreased above pH 3. This stability test suggests that application of iron sand has little problem in the treatment of wastewater above pH 3. Adsorption capacity of Cu(II) and Pb(II) onto iron sand was investigated in a batch and a column test. In case of Cu(II), rapid adsorption was noted, showing 50% removal within 2 hrs, and then reached a near complete equilibrium after 24 hrs. Adsorption was favorable at higher pH in each metal ion and showed a near complete removal above pH 6, indicating a typical cationic-type adsorption. From the adsorption isotherm obtained with variation of the concentration of each metal ion, the maximum adsorption capacity of Cu(II) and Pb(II) was identified as 2,170 mg/kg 및 3,450 mg/kg, respectively.

Key Words : Iron Sand, Adsorption, Heavy Metal

요약 : 본 연구에서는 철이 주성분 이면서 다양한 금속산화물의 조성을 갖는 채광물질인 철광사(Iron Sand)를 구리 혹은 납을 함유한 합성폐수 처리에 대한 적용성을 조사하였다. 먼저 철광사의 내산성을 조사하기 위해 pH 2~4.5 범위에서 철 및 알루미늄의 용출특성을 조사했을 때, 가장 많은 조성을 갖는 철의 용출량은 강산성인 pH 2에서도 수질오염 배출기준 이하로 나타났다. 알루미늄의 경우 pH 2에서는 상당량의 용출현상이 나타났지만 pH 3 이상에서는 용출농도가 급격히 감소하였다. 이러한 내산성 실험결과는 철광사를 pH 3 이상에서의 폐수처리에 적용하는 데는 큰 문제가 없는 것을 제시한다. 철광사의 중금속 흡착능력을 조사하기 위해 구리 및 납을 흡착질로 사용하고 실험실 규모의 회분식 흡착실험과 칼럼 여과실험을 실시하였다. pH 5에서 철광사에 의한 구리이온의 제거는 반응초기 시간대에 빠르게 이루어졌으며 2시간이 경과되었을 때 구리 주입량의 50%가 제거되었으며 24시간 경과 후에 거의 완전한 흡착평형에 도달하였다. 철광사에 대한 Cu(II) 및 Pb(II)의 흡착은 pH 2 이상에서 증가되기 시작하였으며 pH 6 이상에서는 거의 모든 흡착질들이 제거되는 전형적인 양이온형 흡착경향을 보였다. 철광사에 대한 구리 및 납 흡착질의 농도비 변화에 따른 흡착등온 실험결과, 구리 및 납의 최대 흡착량은 각각 2,170 mg/kg 및 3,450 mg/kg으로 나타났다.

주제어 : 철광사, 흡착, 중금속

1. 서론

국내 생활하수 및 산업폐수 배출량은 하루에 각각 약 1,000만 톤 및 640여 만 톤으로서 막대한 양이 4대강을 비롯한 기타 하천에 유입되고 있으며 산업폐수 중 중금속 및 특정 유해물질을 함유하고 있는 특정폐수는 하루에 약 200 만 톤 이상 배출되고 있다. 오늘날 광산활동, 군 사격장, 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등과 같은 광범위한 산업 및 군사 활동에 의해서 널리 발생하는 중금속들이 토양 및 지하수는 물론 하천에 유입됨으로써 상수원 오염과 식수오염을 일으

키거나 또한 이들 중금속들은 먹이사슬 경로에 의한 연쇄축적이나 직접적으로 인체내로 흡수되는 과정에 의해 인체독성을 발휘할 수 있다. 구리 및 납과 같은 양이온형 중금속들은 토양 중의 흡착매체인 금속(수)산화물들과의 흡착반응에서 pH가 커질수록 일반적으로 흡착능이 증가됨으로 산도가 높은 토양에 오염된 양이온형 중금속들은 토양 중의 흡착매체인 금속(수)산화물에 의해 쉽게 제거되지 못하고 하천수 및 지하수 흐름에 따라 이동되어 지하수, 하천 및 토양층에 중금속오염을 유발시키게 된다.¹⁾ 반면 As(V) 및 Cr(VI)와 같은 음하전을 띤 중금속이온들은 pH가 낮은 조건에서 흡착반응이 잘 일어나는데 이것은 금속(수)산화물 표면에 있는 OH 기가 양성자를 받아들여 치환되기 쉬운 기(leaving group)로 바뀌기 때문이다.²⁾

[†] Corresponding author

E-mail: leesm@kwandong.ac.kr

Tel: 033-670-3355

Fax: 033-670-3369

수서 생태계를 보호하고 중금속물질에 의한 오염을 방지하기 위하여, 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되어 오고 있는데, 현재까지 실용화 되었거나 또는 연구되고 있는 것은 응집침전법, 이온교환법, 흡착법, 산화환원법, 전기분해법, 중화법 및 추출법과 같은 물리화학적 처리방법들이 주로 적용하고 있는데 이중 응집침전법과 이온교환수지를 이용한 중금속제거가 가장 널리 이용되고 있다. 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소모가 상대적으로 낮은 장점을 지니고 있으나 처리효율이 낮아서 엄격한 규제조건에 대처하기 부적당하고 처리부산물로 다량의 슬러지가 발생하여 슬러지 폐기처리가 큰 문제이며, 이온교환수지법은 응집침전에 비하여 중금속 처리율이 높고, 저농도의 중금속이온 등, 독성물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점을 지니고 있으나 고가의 수지를 사용하여야 함으로 물질의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우, 다른 방법에 비하여 비경제적인 것으로 알려져 있어 다른 처리방법들이 많은 관심을 가져왔다. 흡착은 수용액으로부터 미량의 중금속들을 제거하기 위한 한 가지 방법으로 적당하여 금속산화물, 활성탄, fly ash, peat, 활성슬러지, 폐슬러지, 생흡착제와 같은 수많은 자연적 및 합성적인 흡착제의 개발이 다방면으로 연구되어 왔다.^{3,4)}

본 연구에서는 철이 주성분이면서 다양한 금속산화물의 조성을 갖는 채광물질인 철광사(iron sand)를 중금속을 제거하기 위한 흡착제 및 여과재질로서의 응용성을 보기위해 먼저 다양한 pH 조건에서 철 및 망간의 용출특성을 조사하였으며 구리 및 납을 함유한 합성폐수를 사용하여 실험실 규모의 회분식 흡착실험과 칼럼 여과실험을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 모든 시약들은 1급 이상이였으며 용액들은 역삼투 및 이온교환수지를 거친 증류수(18 mΩ-cm, Model LPRO-20)를 사용하여 제조하였다. 본 실험에 사용된 흡착제는 인도네시아산 철광사로서 물리·화학적 특징은 Table 1과 같다. 흡착실험을 위해 125 mL 플라스틱 병을 사용하였으며, 플라스틱 병 및 유리기구들은 1N 염산세척액에서 24시간 이상 방치시킨후 증류수로 여러번 씻어 사용하였다. 흡착질로는 CuSO₄ · 5H₂O(Duksan Pure Chemical Co.) 및 Pb(NO₃)₂(Shinyo Pure Chemicals Co.)를 사용하였으며 초순수

(Milli-Q water)를 사용하여 1000 ppm의 저장용액을 제조하였으며 각 흡착 실험시 희석하여 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석

철광사의 내산성을 조사하기 위해 pH를 2, 3 및 4.5로 조정된 용액 100 mL을 각각 사용하여 0.5 g의 철광사로부터 철 및 알루미늄의 용출량을 일정 시간간격 (0.5, 1, 2, 8, 12, 20, 24 hr)으로 조사하였다. 그리고 철광사에 의한 Cu(II)의 흡착속도를 평가하기 위해 NaNO₃를 사용하여 이온세기 0.01 M로 고정시키고 pH를 5로 맞춘 용액 100 mL에 0.2 g의 철광사를 주입시킨 후 일정 시간간격 (0.5, 1, 2, 8, 12, 20, 24 hr)으로 채취하여 흡착량을 조사하였다. 내산성 및 흡착속도실험에서 채취한 시료는 즉시 Gelman사의 0.2 μm 여과지를 사용하여 철광사 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 원자흡광광도계(Varian SpectraAA-300)를 사용하여 용존 철, 알루미늄 및 구리의 농도를 측정하였다.

철광사를 사용한 회분식 흡착실험을 위해 2.0에서 20.0 mg/L 범위의 Cu(II) 및 Pb(II) 오염수를 대상으로 125 mL 폴리프로필렌 병에 초기 pH 5.0과 이온세기 (0.01 M NaNO₃)를 조절한 100 mL Cu(II) 및 Pb(II) 오염수와 철광사 0.2 g을 각각 주입하고 항온진탕기(국제사이언, 36-SIN-125)를 사용하여 실온(25±1 °C)에서 30 rpm으로 회전시키면서 24시간 동안 흡착반응을 진행하였다. 흡착실험이 끝난 시료는 즉시 Gelman사의 0.2 μm 여과지를 사용하여 철광사 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 원자흡광광도계를 사용하여 흡착되지 않고 잔류한 Cu(II) 및 Pb(II)의 양을 측정하였다. 초기 중금속 주입량(20 ppm)과 이 측정값을 이용하여 철광사에 의한 구리 및 납의 흡착량을 계산하였다.

철광사를 여과재질로 사용한 흡착칼럼 실험을 위해 철광사 충전량을 2 g, 4 g 및 8 g으로 달리하면서 내경 1 cm 칼럼에 충전시킨 후 NaNO₃를 사용하여 이온세기를 0.01 M로 고정하고 pH를 5로 맞춘 20 ppm의 Cu(II) 용액을 Acuflo Series II HPLC 펌프를 이용하여 상향식으로 일정한 유량 조건(Q=1.8 mL/min)으로 5시간 유입시켰다. 칼럼 유출수는 Spectra/Chrom CF-1 Fraction Collector를 사용하여 주기적으로 일정량을 수집하여 0.2 μm 여과지를 사용하여 여과 후 원자흡수분광광도계(Varian SpectraAA-300)를 사용하여 파파된 Cu(II)의 농도를 분석하였다. 철광사의 porosity는 0.45였으며 철광사의 충전량을 2 g, 4 g 및 8 g으로 달리하였을 때의 부피는 각각 0.39 mL, 0.78 mL 및 1.59 mL에 해당하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 최적 반응조건

Cu(II) 및 Pb(II)의 경우 pH가 높아지게 되면 OH기로 전환된 수산화종이 증가하고 결국에는 용액상에서의 안정성이 떨어져서 침전이 된다. 따라서 철광사에 의한 구리 및 납의 흡착경향을 평가하기 위해서는 20 ppm의 Cu(II) 및 Pb(II)

Table 1. The major composition of the iron sand

Composition	Content (%)
Fe(III)	50.6
SiO ₂	7.8
Al ₂ O ₃	4.7
TiO ₂	7.9
MgO	2.2
Water	5.6

가 용액상에서 안정하게 존재하는 pH 조건을 선정하여야 한다. 이를 위하여 지구화학종 시뮬레이션 프로그램인 MINTEQL을 사용하여 pH 변화에 따른 Cu(II) 및 Pb(II)의 화학종들의 분포를 도시하였다.(Fig. 1(a) 및 (b))

Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 20 ppm (3.15×10^{-4} M)의 Cu(II)는 pH 6 이전까지는 용존 자유 이온인 Cu^{2+} 로 안정하게 존재하는 반면 중성 pH 이상에서는 거의 모든 Cu(II)가 Tenorite 형의 침전물로 존재하는 것으로 나타났다. 이와 유사하게 20 ppm (9.65×10^{-5} M)의 Pb(II)는 pH 6 이전까지는 용존 자유 이온인 Pb^{2+} 로 안정하게 존재하는 반면 중성 pH 이상에서는 거의 모든 Pb(II)가 $Pb(OH)_2(s)$ 형의 침전물로 존재하는 것으로 나타났다 (Fig. 1(b)). 이러한 시뮬레이션 결과, 20 ppm의 Cu(II) 및 Pb(II)가 수용액상에서 안정하게 존재할 수 있는 pH는 5 이하이며 철광사에 의한 이들 중금속 이온들의 흡착에 의한 제거 경향은 pH 5 이하에서 실시하여야 함을 제시한다.

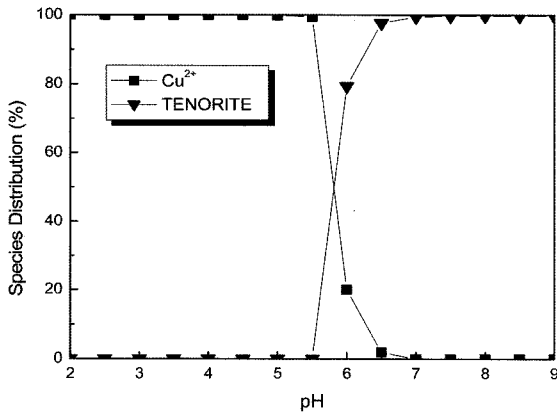
3.2. 철광사의 내산성

Fig. 2(a) 및 2(b)는 철광사를 수처리용 여과재질로서의 타당성을 평가하기 위한 내산성 실험결과로서, 용출용액의 pH를 2~4.5로 바꾸어가며 실시하였다. 철광사 성분의 50%를

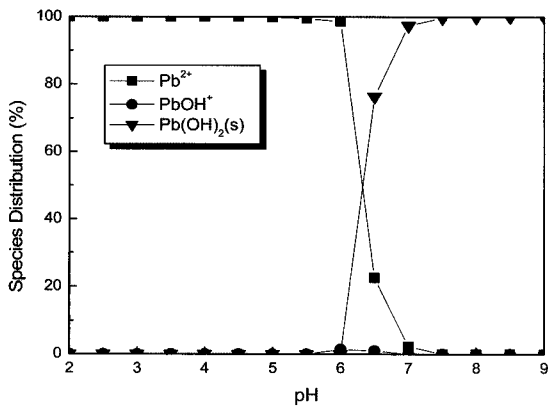
차지하는 철의 경우 측정된 모든 pH(2~4.5) 및 모든 반응 시간에서의 용출량은 수질오염 배출허용기준 (청정지역 2.0 ppm) 보다 아주 적은 값을 나타내었다. 반면 알루미늄의 경우는 pH 2에서 용출량이 시간 경과에 따라 크게 증가하였으며 24시간 이후에는 4 ppm으로 나타났다. 하지만 pH 3 이상에서는 알루미늄의 용출량은 크게 감소하였으며 pH가 증가될수록 용출량은 급격히 감소하여서 철광사는 여과재질로서의 충분한 내산성을 지님을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과를 토대로 할 때, pH 5 조건에서는 앞의 시뮬레이션 결과에서 언급된 것처럼 흡착제인 용존 구리(Cu^{2+}) 및 납(Pb^{2+})이 안정하게 존재하게 되고 철광사로부터의 철 및 알루미늄의 용출량을 무시할 수 있는 것으로 여겨진다.

3.3. 흡착속도

Fig. 3에는 초기 pH 5에서 2 g/L 철광사에 대한 2 ppm의 Cu(II)의 시간별 제거속도를 나타내었다. 초기 시간대에 Cu(II)의 흡착이 빠르게 이루어졌으며 2시간이 경과되었을 때 최대 57%의 제거율을 보였다. 그 이후에는 흡착속도가 급격히 둔화되었다. 이러한 실험결과를 토대로 할 때 철광사에 의한 Cu(II)의 제거는 빠른 시간 내에 흡착평형에 도달하는 것을 나타낸다.

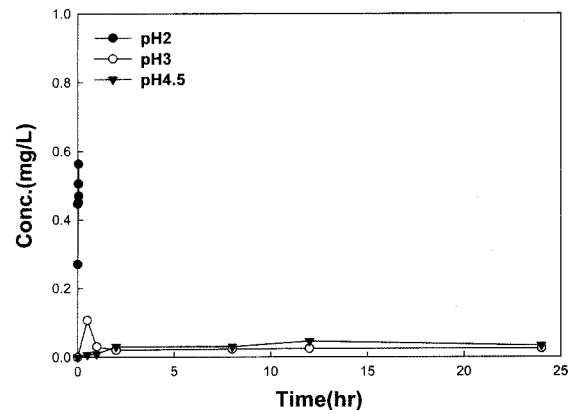


(a) 20 ppm Cu(II)

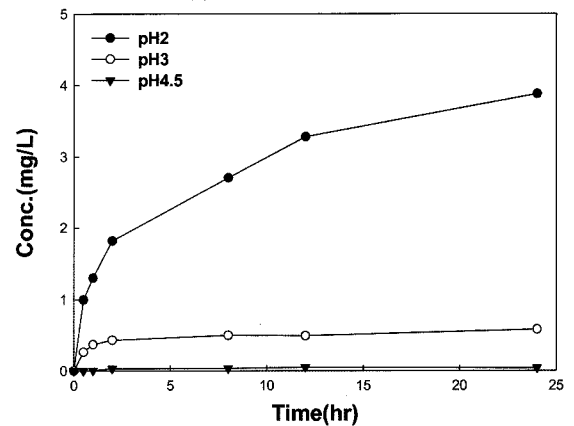


(b) 20 ppm Pb(II)

Fig. 1. Speciation of (a) Cu(II) and (b) Pb(II) as a function of pH (20 ppm Cu(II) and Pb(II), ionic strength = 0.01 M $NaNO_3$).



(a) Dissolution of Fe



(b) Dissolution of Al

Fig. 2. Dissolution of (a) Fe and (b) Al as a function of time at three different pH (0.5 g iron sand).

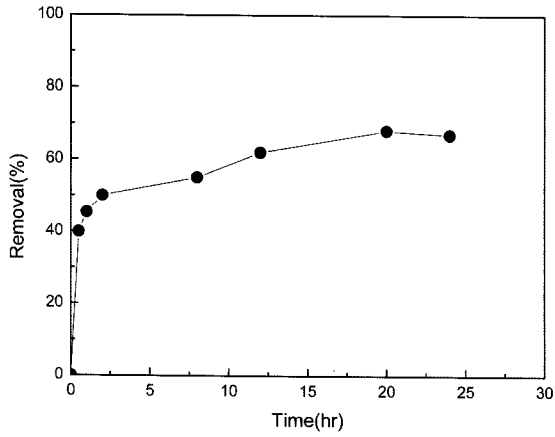


Fig. 3. Adsorption kinetics of 2 ppm Cu(II) onto iron sand (2 g/L) at pH 5.

3.4. pH 변화에 따른 흡착

Fig. 4는 철광사에 Cu(II) 및 Pb(II)를 첨가한 슬러리 용액의 pH 변화에 따른 24시간 이후의 흡착평형결과로서 평형이 이루어진 철광사 슬러리를 여과한 용액내의 총 구리 및 납의 농도를 원자흡수분광기를 사용하여 측정된 후 초기 주입농도와 차이로부터 구한 2 ppm Cu(II) 및 Pb(II)의 흡착결과를 도시하였다. pH가 증가함에 따라 Cu(II) 및 Pb(II)의 흡착은 pH 2 이상에서 증가되기 시작하였으며 pH 6 이상에서는 거의 모든 흡착질들이 제거되는 전형적인 양이온형 흡착경향을 보였다. 철광사에 대한 Cu(II) 및 Pb(II)의 흡착에서의 pH 효과는 유사하게 나타났다. 그리고 흡착실험결과 모든 pH 범위에서 각 여과액의 pH는 초기 철광사 슬러리의 pH 보다 감소하였다. 이러한 결과는 철광사의 철 및 여러 금속(수)산화물 표면에 대한 용존 Cu²⁺ 및 Pb²⁺의 흡착시, 반응식 (1) 및 (2)와 같은 흡착경향을 따르는 것이기인한다고 여겨진다.^{1,5,6)}

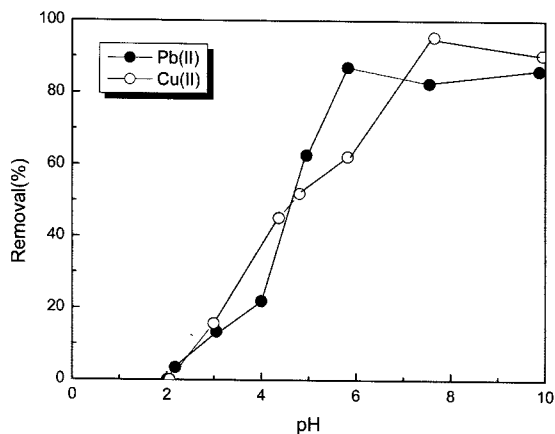
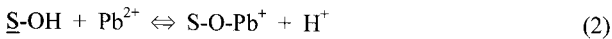
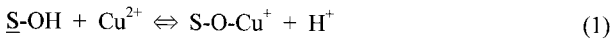


Fig. 4. Adsorption of 2 ppm Cu(II) and Pb(II) onto iron sand with variation of pH.

여기서 S-OH는 철광사 중의 중금속들의 흡착에 관여하는 금속 및 금속(수)산화물의 반응점을 나타낸다. 김 등¹⁾은 여러 가지 이온세기 화학종 변화에 따른 TiO₂에 대한 구리 흡착실험에서 TiO₂의 pH_{zpc}가 6.5임에도 대부분의 구리가 pH_{zpc} 이하에서 제거되는 것으로서 inner-sphere 형의 표면착화합물이 생성을 제시하였다. 마찬가지로 goethite, hematite 그리고 lepidocrocite와 같은 철(수)산화물에 대한 구리의 흡착도 이들의 pH_{zpc} 이하에서 이루어지는 것이 알려져 있다.⁷⁾ 철광사의 대부분 조성은 Fe(III)로서 역시 inner-sphere형의 표면착화합물을 형성하기 때문에 낮은 pH에서도 비교적 흡착효율이 높은 것으로 사료된다.

3.5. 흡착질 농도변화에 따른 흡착

Fig. 5에는 철광사의 주입량은 0.2 g, 흡착용액의 초기 pH를 5로 일정하게 유지한 상태에서 구리 및 납의 농도를 각각 2.0에서 20.0 mg/L 범위까지 변화시켰을 때 얻어진 구리 및 납의 흡착 결과를 흡착후의 용액상(C_e, mg/L) 및 흡착제에 흡착된(q, mg/kg) 구리(Fig. 5(a)) 및 납(Fig. 5(b))의 양으로서 각각 도시하여 나타내었다. 흡착질 농도(C_e) 변화에 따른 흡착제에 의해 흡착된 흡착질의 농도(q) 증가는 납의 경우에서 큰 기울기를 보였다. 철광사 단위 중량당 최대 흡

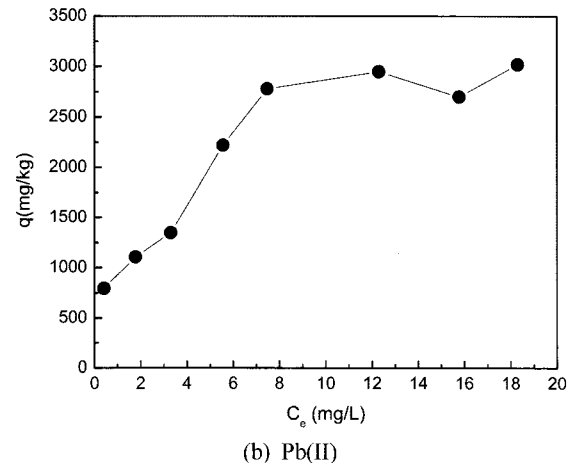
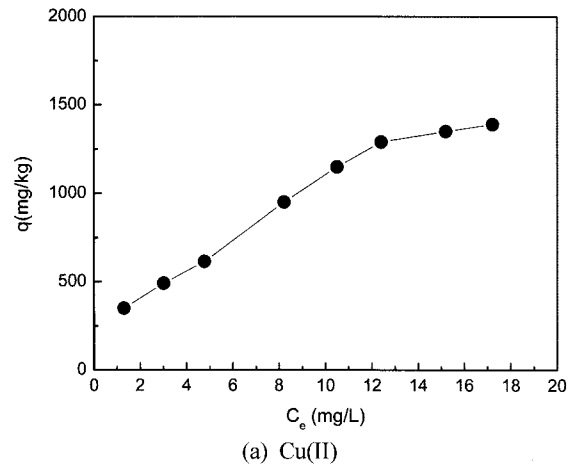


Fig. 5. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto iron sand with variation of concentration at pH 5.

착량을 구하기 위해 Langmuir형의 등온흡착식을($q = QC_eK_a / (1+C_eK_a)$) 적용하였을 때(Fig. 6) 구리 및 납의 선형관계식의 상관계수(r^2)는 각각 0.932 및 0.962로 나타났다. 선형관계식의 기울기로부터 구한 구리 및 납의 최대 흡착량(Q)은 각각 2,170 mg/kg 및 3,450 mg/kg으로 나타났다. 그리고 Langmuir 등온흡착식의 상수 K_a 는 구리 및 납의 경우에 각각 0.10 및 0.33으로 나타났다. 이러한 실험결과는 철광사가 구리보다는 납에 대해 우수한 흡착능력을 가짐을 보여주는 것이다. 철광사에 의한 구리 및 납 제거성능은 Ćurković 등이⁸⁾ SiO₂, CaO 및 MgO가 주성분인 전기로 슬래그를 이용하고 구리 및 납 제거에 관한 회분식 흡착실험에서 보고한 구리(32,680 mg/kg)와 납(33,780 mg/kg)의 제거량 보다는 적었지만 Agrawal 등이⁹⁾ 비산재를 이용한 구리 제거능(1,980 mg/kg) 보다는 약간 상회하였으며 Lai 및 Chen¹⁰⁾이 철코팅 모래를 가지고 실시한 구리(259 mg/kg)와 납(1,211 mg/kg)의 제거량 보다는 우수한 결과를 나타내었다.

3.6. 흡착칼럼을 이용한 Cu(II) 제거실험

Fig. 7에는 철광사를 2 g, 4 g 및 8 g 충전시킨 흡착칼럼 실험에 의한 Cu(II)의 파과곡선을 나타낸다. 철광사의 충전량이 늘어날수록 흡착칼럼으로부터의 Cu(II) 파과는 지연되

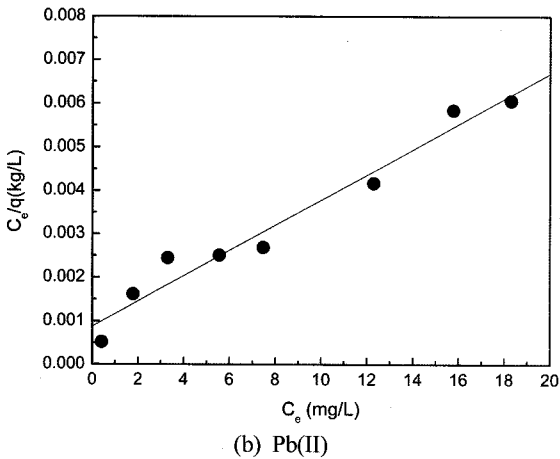
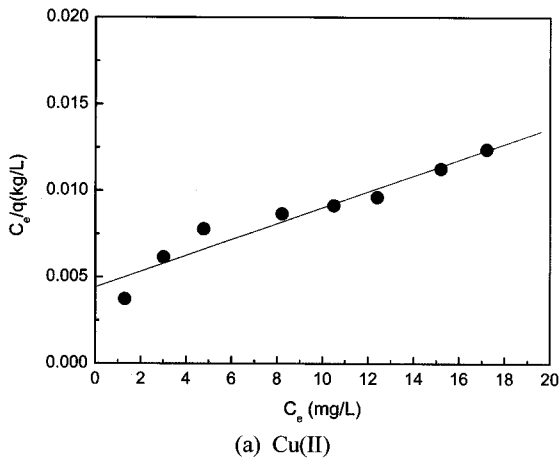


Fig. 6. Reciprocal plot of Cu(II) and Pb(II) onto iron sand with variation of concentration at pH 5.

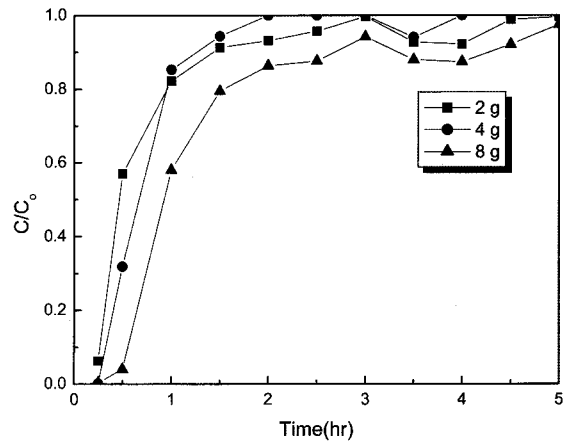


Fig. 7. Breakthrough curve of Cu(II) through iron sand column. (pH 5, ionic strength = 0.01 M NaNO₃, flow rate = 1.8 mL/min)

어 나타났다. 철광사를 8 g 충전시킨 경우, Cu(II) 반응용액을 주입시킨 지 약 40분 후에 초기농도의 5%에 해당하는 1 ppm의 Cu(II)가 용출되었으며 1시간 때까지 빠르게 파과가 이루어졌으며 이후에는 철광사의 흡착점이 모두 Cu(II)에 의해 점유되어 거의 모든 Cu(II)가 유출되는 것으로 나타났다. 1 ppm Cu(II)의 파과가 이루어질 때 까지 철광사 단위중량의 Cu(II) 제거량은 360 mg/kg 이었다. 이러한 제거량은 회분식 흡착평형에서의 Cu(II) 최대제거량(2,170 mg/kg) 보다는 상당히 작은 값이었다. 이러한 결과는 철광사 충전량 8 g에서 Cu(II) 용액의 칼럼내 체류시간은 0.8분으로서 이러한 체류시간은 앞의 회분식 흡착속도 실험결과에서 나타난 평형조건과 비교하여 볼 때 철광사와 Cu(II)가 상호작용할 수 있는 최적조건이 되지 못하였기 때문인 것으로 여겨진다. 따라서 흡착칼럼내 철광사 충전량 및 유량 등과 같은 파라미터들의 변화를 통한 다양한 추가적인 여과실험을 통하여 여과재질로서의 응용성을 판단하기 위한 최적 칼럼 흡착반응의 조건을 찾을 수 있을 것으로 여겨진다.

4. 결론

본 연구는 인도네시아 철광사를 이용하여 인공합성 중금속 폐수처리에 대한 회분식 흡착 반응실험을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수처리용 여과재질로서의 타당성을 평가하기 위한 안정성 실험결과, 가장 많은 조성을 갖는 철의 경우 용출량은 강산성인 pH 2에서도 수질오염 배출기준 이하로 나타났으며 알루미늄의 경우 pH 3 이상에서 용출농도가 급격히 감소하여서 여과재질로 사용하기에 충분한 내산성을 지닐 수 있었다.
- 2) 흡착평형 시간을 결정하기 위한 초기 pH 5에서의 철광사에 대한 Cu(II)의 흡착속도 실험 결과, 반응 초기시간대에 Cu(II)의 흡착이 빠르게 이루어졌으며 2시간이 경과되

있을 때 최대 50%의 제거율을 나타내었으며 24시간 경과 후에 거의 완전한 흡착평형에 이르는 것을 확인할 수 있었다.

3) 철광사에 대한 Cu(II) 및 Pb(II)의 흡착은 pH 2 이상에서 증가되기 시작하였으며 pH 6 이상에서는 거의 모든 흡착질들이 제거되는 전형적인 양이온형 흡착경향을 보였다.

4) 철광사에 대한 구리 및 납 흡착질의 농도비 변화에 따른 흡착등온 실험결과로부터 얻은 구리 및 납의 최대 흡착량(Q)은 각각 2,170 mg/kg 및 3,450 mg/kg으로 나타났다.

사 사

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 (과제번호: TRI05-01-02) 지원의 일부로 수행된 연구이며, 이에 감사드리며 또한 실험을 도와준 김형욱 군과 김무늬 양에게도 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

1. 김근한, 신인수, 최봉종, 이승목, 양재규, "TiO₂에 의한 Cu(II)-EDTA 흡착에서 음이온물질 및 pH의 영향," 대한환경공학회지, **25**(5), 644~649(2003).
2. Jain, A., Raven, K. P., and Loeppert, R. H., "Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1179~1184(1999).
3. 김근한, 이일영, 최봉종, 이승목, 김승호, "수산물과 불가사리를 이용한 폐광폐수처리," 대한환경공학회지, **24**(3), 489~497(2002).
4. Agrawal, A., Sahu, K. K., and Pandey, B. D., "A comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes," *AIChE J.*, **50**, 2430~2438(2004).
5. Yang, J. K. and Davis, A. P., "Competitive adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO₂," *J. Colloid and Interface Science*, **216**(1), 77~85(1999).
6. Vohra, M. S. and Davis, A. P., "Adsorption of Pb(II), NTA and Pb(II)-NTA onto TiO₂," *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 59~67(1997).
7. Peacock, C. L. and Sherman, D. M., "Copper sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 2623~2637(2004).
8. Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š., and A. Rastovčan-Mioè, A., "Batch Pb²⁺ and Cu²⁺ removal by electric furnace slag," *Water Research*, **35**, 3436~3440(2001).
9. Agrawal, A., Sahu, K. K., and Pandey, B. D., "A comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes," *AIChE J.*, **50**, 2430~2438(2004).
10. Lai, C. H. and Chen, C. Y., "Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media," *Chemosphere*, **44**, 1177~1184(2001).