

이산화망간 微粒子的 니켈이온 吸着 學動[†]

白美花 · 金珉敬 · [†]金東秀 · 孫廷秀*

梨花女子大學校 環境工學科, *韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Adsorption Behaviors of Nickel Ion on the Manganese Dioxide Powder[†]

Mi-Hwa Baek, Min-Kyung Kim, [†]Dong-Su Kim and Jeong-Soo Sohn*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

*Mineral & Material Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

요 약

본 연구에서는 폐건전지에 함유되어 있는 이산화망간을 재활용하는 방안을 검토하고자 니켈함유 폐수의 흡착 처리시 흡착제로서 이산화망간을 사용하여 그 특성을 조사하였다. 수중에서 니켈 이온의 거동을 MINTEQ 프로그램을 이용하여 조사하고, 흡착질의 초기농도, 반응온도, 그리고 흡착제의 양 및 pH 변화에 따른 흡착 특성의 변화양상을 검토하였다. 흡착실험의 결과로부터 흡착질인 Ni²⁺의 초기농도가 증가할수록 흡착량이 감소함을 알 수 있었고, 온도에 따른 Ni²⁺의 흡착특성을 열역학적으로 고찰하였다. 또한 흡착제인 이산화망간의 양이 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 나타났으며, pH가 증가함에 따라 평형흡착량은 증가하는 것으로 조사되었다.

주제어 : 건전지 재활용, 이산화망간, 흡착제, 니켈 이온

Abstract

The adsorption features of nickel ion in wastewater on manganese dioxide from spent batteries were investigated for its usage as an adsorbent. The aquatic behavior of nickel ion was characterized by MINTEQ program and the considered influential variables on the adsorption of nickel ion were its initial concentration, reaction temperature, the amount of adsorbent, and pH. The adsorption ratio of nickel ion decreased with increasing its initial concentration and thermodynamic estimation has been carried out based on the adsorption characteristics of nickel ion depending on temperature. In addition, the adsorption of nickel ion was shown to be promoted according to the amount of manganese dioxide and a lot of nickel ions were adsorbed as the solution pH was raised.

Key words : waste manganese battery, manganese dioxide, adsorbent, nickel ion

1. 서 론

전지는 현재 핸드폰, 노트북, 카세트, 완구, 비상용 전원 등 각종 전자기의 전원을 비롯하여 다양한 용도로 쓰이고 있다. 종류별로는 한번 사용 후 폐기되는 일차 전지와 충전하여 반복 사용이 가능한 이차전지로 나눌 수 있다. 일차전지에는 망간전지, 알칼리망간전지, 산화 은전지, 수은전지, 리튬일차전지 등이 있으며 전체 증량

의 약 80%를 일차전지가 차지하고 있다. 사용량이 가장 많은 망간전지와 알칼리망간전지는 1996년도 이후 무수은전지가 시판되면서 부담금 품목에서 제외되어 일반폐기물로 처리되고 있으나 매립이나 소각시 환경에 영향을 주게 되므로 유럽연합 등 선진국에서는 일차전지를 포함한 모든 전지를 수거, 재활용하도록 의무화하고 있다.¹⁾ 그러나 국내에서는 전체 전지 사용량의 대부분을 차지하는 망간전지와 알칼리망간전지는 재활용되지 못하고 일반폐기물로 폐기되어 단순 매립되거나 폐기 처분되고 있다. 이 경우 폐전지 내에 함유되어 있는

[†] 2007년 8월 4일 접수, 2007년 12월 3일 수리

* E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

금속 또는 전해질들이 배출되어 환경을 오염시킬 수 있어 이에 대한 재활용이 시급한 실정이다.²⁾

한편, 최근 산업의 발달과 함께 중금속을 함유한 폐수의 발생량이 증가하고 있는 실정이다. 특히 니켈은 도금공장 폐수, 그리고 주조공정이나 기계가공공정 등에서 발생하는 폐수 중에 다량 존재하는 중금속 물질로서 적절히 처리되지 않고 자연계에 방출시 생태계에 영향을 미칠 수 있다.^{4,5)} 또한 니켈은 인체에서 금속에 의해 야기되는 알레르기성 접촉성 피부염의 가장 큰 원인이며, 다른 금속보다 과민반응을 잘 유발하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 따라서 폐수 내의 니켈과 같은 중금속은 방류 전에 처리되어야 하는 바, 중금속이 포함된 폐수를 처리하는 방법에는 이온교환, 용매추출, 역삼투, 침전, 흡착법 등이 이용되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 이 중 흡착법은 비교적 간단한 조작에 의해 효과적으로 중금속 함유 폐수를 처리할 수 있다는 장점을 지니고 있다.^{10,11)} 흡착제로서 활성탄이 널리 상용화되고 있으며, 활성탄은 흡착효율은 좋으나 고가라는 단점을 안고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 따라서 경제적이고 효율적으로 폐수 속에 존재하는 중금속을 처리할 수 있는 가격이 저렴하고 입수가 용이한 산업 및 농업에서 발생하는 폐기물을 흡착제로 개발하는 연구가 활발히 수행되고 있다.^{7,14)} 최근 d-MnO₂를 이용하여 여러 가지 중금속 이온의 흡착 거동에 대한 연구가 일부 수행되어 있으나 흡착제로서 이산화망간의 활용에 대한 연구는 미흡하다.^{15,16)}

따라서 본 연구에서는 흡착법을 이용하여 니켈 함유 폐수를 처리할 경우, 폐망간전지 및 알칼리망간전지에 내포되어 있는 이산화망간을 흡착제로 재활용하는 방안을 검토하고자 이산화망간에 대한 니켈 이온의 흡착특성에 대한 기초연구를 수행하였다. 본 연구에서는 흡착질의 초기 농도, 흡착시간 및 반응온도, 그리고 흡착제의 양 및 pH의 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 수중 이온들의 거동 형태

흡착법 적용 시 주된 영향 요인으로 작용하는 pH에 따른 수중 이온들의 존재 형태를 파악하기 위하여 MINTEQA 프로그램을 사용하였다. MINTEQA 프로그램은 수중에 용존 상태로 존재하는 물질에 대하여 pH 및 이온강도 등의 변화에 따른 이의 존재 형태를 정량적 수치로 제시해 주는 프로그램이다. MINTEQA2 프로그램에는 방대한 열역학적 데이터베이스가 포함되어 있으며

데이터의 입력을 위해서 대화식의 PRODEFA2 프로그램을 실행하여 입력 파일을 만들고 이후 MINTEQA2를 이용하여 수질평형을 계산하게 된다.³⁾ 최근에는 DOS 상태에서 개발된 MINTEQA2 프로그램을 윈도우 버전으로 만든 Visual MINTEQ 프로그램이 개발되어 보다 사용이 간편하게 되었으며 본 실험에서 흡착질로 사용한 니켈의 수중 거동 형태를 Visual MINTEQ 프로그램으로 검토하였다.

2.2. 흡착실험

흡착질로 사용한 Ni²⁺가 함유된 폐수는 Ni(NO₃)₂·6H₂O (Yakuri Co.)를 사용하여 3차 증류수를 이용해 1000 mg/L의 stock solution 을 조제하였다. 흡착제는 10 μm 이하의 크기로 된 시약급 MnO₂(Sigma-Aldrich) 를 입수하여 사용하였으며, EGME 흡착법¹⁷⁾을 이용하여 흡착제의 표면적을 측정하였다. 또한 MnO₂가 어떠한 종류인지 알아보기 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD, Rigaku D/MAXRINT 2200-Ultima, Japan)를 이용하여 분석하였다.

흡착질의 초기농도가 흡착에 미치는 영향을 관찰하고자 니켈 용액의 초기농도를 25~100 mg/L로 변화시켰으며, 온도의 영향을 알아보기 위한 실험을 제외한 모든 실험은 25°C에서 수행하였다. 각 흡착실험은 100 mL 삼각 플라스크에 1g의 흡착제를 투입하고 니켈 용액 50 mL 를 넣은 다음 일정한 온도로 조절된 Shaking Incubator (Vision Scientific Co., Model K.M.C. 84801s)에서 200 rpm의 속도로 교반하면서 시간에 따른 니켈 용액의 농도 변화를 관찰하였다. 또한 pH에 따른 흡착 특성을 살펴보기 위하여 HNO₃ 와 NaOH 를 사용하여 pH를 조절하여 그 영향을 조사하였다. 각 실험조건에 따른 흡착 반응 후 여과한 용액을 증류수로 희석한 뒤 Atomic Absorption Spectrophotometer(PERKIN ELMER Co. LTD, ANALYST 100)로 분석하여 흡착 후 잔존하는 용액의 농도를 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

EGME 흡착법에 의해 측정된 이산화망간의 표면적은 67.2 m²/g으로 흡착제로 널리 사용되는 활성탄에 비해 큰 값은 아니지만 일반적인 광물들의 비표면적보다 큰 것으로 나타났다. 흡착제로 사용한 시약급 MnO₂가 어떠한 종류인지 알아보기 위하여 X-선 회절(XRD) 분석을 실시하였다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 XRD

스펙트럼은 $2\theta=22.1, 37.3, 42.3, 56.8$ 에서 피크가 나타나는 것으로 관찰되었다. 스펙트럼을 PCPDFWIN 프로그램을 이용하여 해석한 결과 $2\theta=22.1, 42.3$ 은 $\alpha\text{-MnO}_2, \beta\text{-MnO}_2, \gamma\text{-MnO}_2$ 의 피크이며 $2\theta=37.3, 56.8$ 은 $\alpha\text{-MnO}_2, \gamma\text{-MnO}_2$ 의 피크로 조사되었다. 따라서 본 연구에서 흡착제로 사용한 MnO_2 는 α, β, γ 의 형태가 혼합된 시료로 사료된다.

3.1. MINTEQ 프로그램에 의한 이온의 수중 존재 형태

본 연구에서 대상 오염물로 선택한 니켈의 pH에 따른 수중 존재 형태를 파악하기 위하여 MINTEQ 프로그램을 이용하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 강염기성 영역에서는 $\text{NiOH}^+, \text{Ni}(\text{OH})_2$ 그리고 $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ 의 형태로 존재하며 pH가 감소함에 따라 니켈 이온으

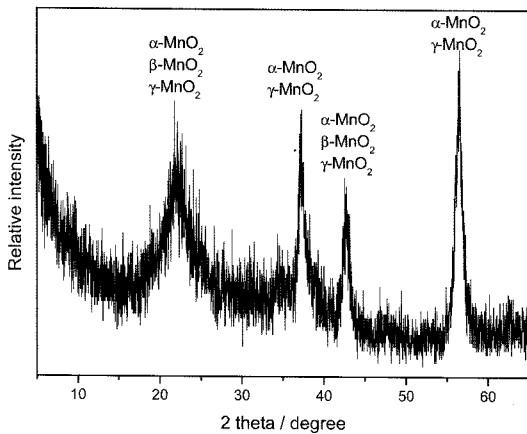


Fig. 1. XRD analyses of MnO_2 .

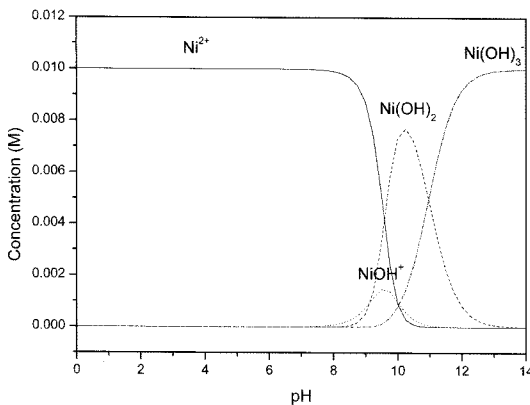


Fig. 2. MINTEQ diagram of nickel.

로 해리되는 것을 확인할 수 있다. 즉, pH 9에서 서서히 니켈 이온으로 해리되기 시작하여 pH<8 조건에서는 거의 전부 이온 형태로 전환되는 것을 확인할 수 있었다. MINTEQ 결과에 의거하여 니켈이 안정한 Ni^{2+} 형태의 이온으로 존재하는 pH 범위에서 실험 조건을 설정하였다.

3.2. 초기농도의 영향

시간에 따른 Ni^{2+} 흡착량의 변화를 살펴보기 위하여 흡착질의 초기농도를 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L 그리고 100 mg/L로 변화시켜가며 실험을 수행하였다. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 모두 약 3분 이내에 농도의 급격한 변화가 관찰되었으며 10분이 지난 후 농도의 변화가 미미하였고, 3시간 정도 이후 농도 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 흡착 반응시작 후 3시간에 이

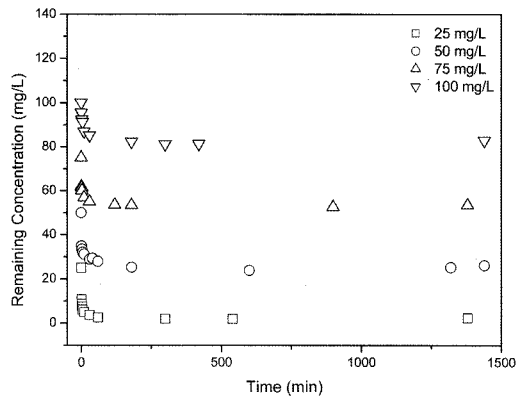


Fig. 3. Change of the remaining concentration of Ni^{2+} in solution according to the adsorption time (amount of adsorbate: 1 g, initial pH 6, 25°C).

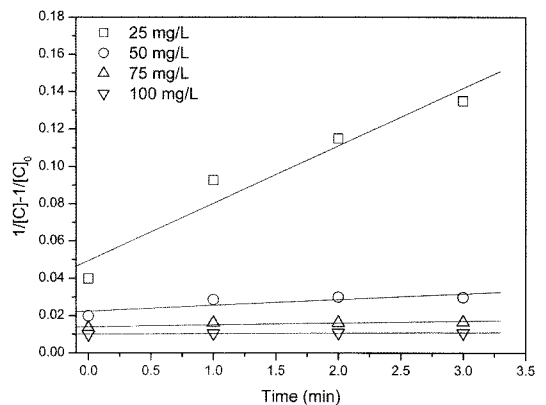


Fig. 4. Kinetics of Ni^{2+} adsorption for second order reaction.

르러서 평형에 도달하는 것으로 판단되었다. Ni²⁺의 흡착반응을 속도론적으로 고찰하고자 흡착이 급속히 진행되는 초기 3분 이내에 대해 다음 1차, 2차 반응속도식을 적용하여 해석하였다.¹⁸⁾

$$\ln[(C_1 - C_e)/(C_0 - C_e)] = -kt \tag{1}$$

$$[1/C_0][(C_0 - C_1)/C_1 - C_e] = kt \tag{2}$$

각 반응속도식에 대하여 속도상수와 결정계수를 도출한 결과 흡착질의 초기농도가 25, 50, 75 그리고 100 mg/L 일 때 속도상수는 각각 0.0308, 0.00311, 0.001 그리고 0.000283 M⁻¹min⁻¹이며, 결정계수는 각각 0.940, 0.695, 0.713 그리고 0.864로 본 반응은 2차 반응을 비교적 잘 따르는 것으로 나타났다(Fig. 4).

3.3. 온도의 영향

일반적인 흡착 반응에서 온도는 흡착반응의 평형과 반응속도에 영향을 미친다. 이에 따라 엔트로피 및 엔탈피 변화 등으로 Gibbs 자유에너지를 예측할 수 있으며, 온도에 따른 반응의 진행양상 등을 파악할 수 있다. Fig. 5는 반응온도를 15°C에서 45°C까지 변화시켜가며 흡착량의 변화를 살펴본 결과이다. 그래프에서 알 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 흡착제에 대한 Ni²⁺의 흡착이 신속하게 진행되었으며 1시간이 지난 후 농도의 변화가 미미하였고, 평형흡착시간은 3시간으로 간주되었다.

앞서 제시한 것처럼 MnO₂에 대한 Ni²⁺의 흡착은 2차 반응을 따르는 것으로 조사되었다. 이에 근거해 Fig. 6의 각 온도별 반응 초기 시간에 따른 흡착질의 농도

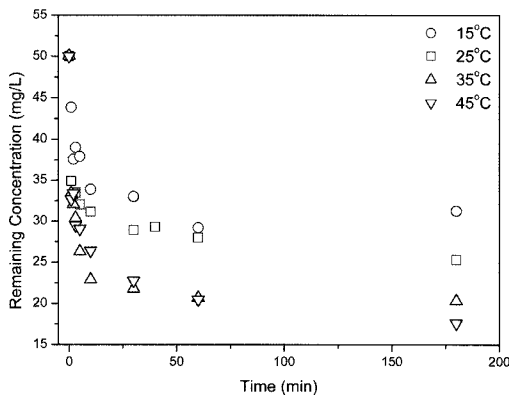


Fig. 5. Change of the remaining concentration of Ni²⁺ in solution according to the adsorption time for different temperature (initial conc. of Ni²⁺: 50 mg/L, amount of adsorbate: 1 g, initial pH 6).

변화를 이 관계식에 대입하여 온도에 따른 반응 속도 상수의 변화를 검토함으로써 Ni²⁺의 흡착반응에 대한 Activation Energy 를 도출하고자 하였다. 일반적으로 반응 속도 상수의 온도 함수식인 Arrhenius Equation 은 다음의 식의 형태로 표현되어진다. 여기서 k와 T는 반응속도 상수 및 절대온도, A는 실험상수, 그리고 E_a는 반응의 Activation Energy 를 의미한다.

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \tag{3}$$

15, 25, 35 그리고 45°C에서의 반응속도 상수는 각각 0.0021, 0.0031, 0.004 그리고 0.0041 M⁻¹min⁻¹ 정도인 것으로 파악되었으며 이들 값을 이용하여 식(3)에 의거하여 산출된 Ni²⁺ 흡착에 대한 Activation Energy 는 약 17.4 kJ/mol 인 것으로 조사되었다.

반응온도의 영향을 열역학적으로 고찰하기 위하여 온

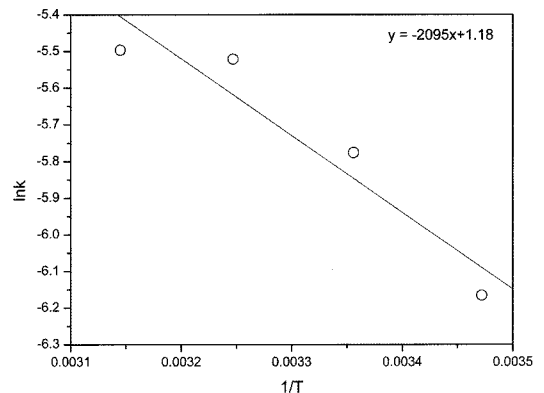


Fig. 6. ln k vs. 1/T for the calculation of the activation energy of Ni²⁺ adsorption.

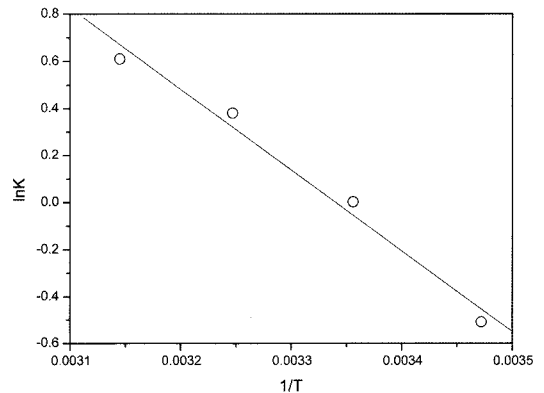


Fig. 7. Plot of ln k vs. 1/T for the adsorption of Ni²⁺ on manganese dioxide.

도와 평형상수와의 관계를 나타내는 van't Hoff 식을 이용하여 검토하였다.

$$d \ln K / d(1/T) = H^\circ/R \quad (4)$$

여기서 K와 T는 각각 평형상수와 절대온도, 그리고 H와 R은 각각 표준상태에서의 반응에 따른 엔탈피의 변화와 기체상수를 나타낸다. 식(4)로부터 반응온도의 역수에 대한 lnK의 변화를 회귀분석으로 표현하였을 경우, 그 직선의 기울기는 $\Delta H^\circ/R$ 이므로 이로부터 본 흡착반응의 H° 를 도출할 수 있다(Fig. 7). 이로부터 산정된 ΔH° 는 28,598 J/mol 인 것으로 파악되었다. 즉, MnO_2 에 대한 Ni^{2+} 의 흡착반응은 흡열반응으로 온도가 상승할수록 흡착율이 증가함을 의미하므로 효과적인 흡착처리를 위해서는 폐수의 온도를 증가시키는 조치가 필요할 것으로 사료된다. 이 계산과정에서 Ni^{2+} 의 MnO_2 표면에 대한 흡착반응의 평형상수는 다음의 식과 같이 정의한다.

$$K = C_{ads}/C_e = [C_0 - C_e]/C_e \quad (5)$$

여기서 C_{ads} 는 흡착질의 초기농도 C_0 에서 평형농도 C_e 를 뺀 값이다.

온도에 따른 흡착 반응의 변화를 조사한 결과로부터 도출한 엔탈피 변화를 이용하여 각 온도에서의 Gibbs 자유에너지와 엔트로피의 변화를 계산할 수 있다. 즉, 표준상태에서의 ΔG° 는 식과 같이 표현되며 각 온도에서 구한 ΔG° 와 ΔS° 를 Table 1에 정리하였다. Ni^{2+} 의 흡착반응에 따른 ΔS° 가 양의 값을 가지는 것으로 나타난 바, 이는 용액 중에서 Ni^{2+} 의 주변에 정전기적으로 고정되어 있던 물분자들이 Ni^{2+} 의 흡착이 진행됨에 따라 용액 중으로 방출됨으로 인해 시스템 전체의 자유도가 증가함에 따른 결과로 생각할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = H^\circ - TS^\circ \quad (7)$$

3.4. 흡착제 양 및 pH의 영향

흡착제의 양에 따른 Ni^{2+} 의 흡착량의 변화에 대해 검

토하고자 흡착제의 양을 변화시키면서 흡착 후 수중에 잔존하는 Ni^{2+} 평형농도의 변화를 관찰하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 흡착제의 양이 0.01 g에서 5 g 까지 증가함에 따라 Ni^{2+} 의 제거율이 증가함을 보였으며 3 g 이후부터는 100%에 가까운 제거율을 보였다. 이러한

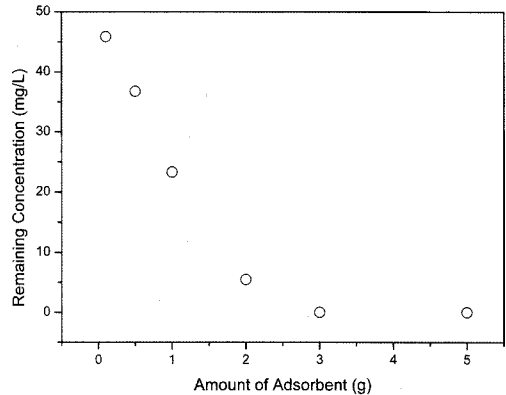


Fig. 8. Variation of the adsorption of Ni^{2+} on manganese dioxide with the amount of adsorbent (initial conc. of Ni^{2+} : 50 mg/L, initial pH 6, temp.: 25°C).

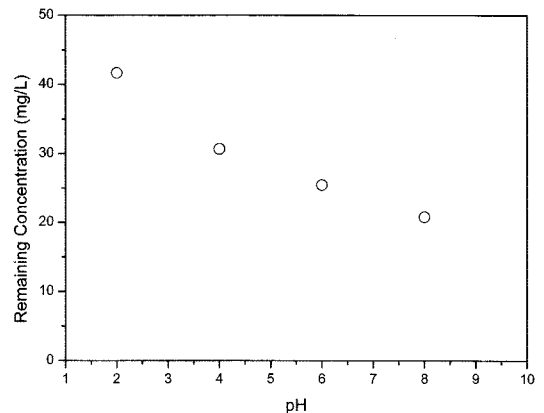


Fig. 9. Change of the remaining concentration of Ni^{2+} at equilibrium according to the solution pH (initial conc. of Ni^{2+} : 50 mg/L, amount of adsorbate: 1 g, temp.: 25°C).

Table 1. Calculated thermodynamic parameters for adsorption of Ni^{2+} on manganese dioxide

T(°C)	K	ΔG° (J/mol)	ΔS° (J/K mol)	ΔH° (J/mol)
288	0.6013	1,217	95.07	28,598
298	0.9973	6,673	95.88	
308	1.463	-974.5	96.01	
318	1.841	-1613	95.00	

실험결과에 의거하여 실제 공정에서 이산화망간을 흡착제로 사용할 경우 Ni^{2+} 의 처리 목표량에 따른 흡착제의 투입량을 결정하여 공정을 운영할 수 있을 것으로 사료된다.

수중에서 중금속 이온은 pH에 따라 다양한 형태로 존재하기 때문에 이의 흡착에 의한 제거 시 pH는 흡착 효율에 영향을 미치는 중요한 변수라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 니켈이 이온으로 존재하는 pH 2~8에서 초기 농도 50 mg/L 인 니켈 용액의 pH에 따른 흡착 양상을 조사하였다. Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 실험 조건에서 pH가 2에서 8로 증가할수록 흡착제의 표면에 대한 Ni^{2+} 의 평형흡착량은 지속적으로 향상되는 것으로 나타났다. 이는 pH가 증가함에 따라 흡착제 표면전하가 점차 감소하게 되어 그 결과로 양의 전하를 띄고 있는 Ni^{2+} 와의 정전기적 반발력이 상대적으로 감소하게 되어 pH가 상승함에 따른 흡착질의 흡착량은 증가하게 되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

폐망간전지 및 폐알칼리망간전지에 함유되어 있는 이산화망간을 재활용하고자 이산화망간을 흡착제로 사용하여 Ni^{2+} 을 흡착시키는 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 수중에서 니켈 이온의 거동을 MINTEQ 프로그램을 이용하여 조사한 결과, 알칼리 영역에서는 $NiOH^+$, $Ni(OH)_2$ 그리고 $Ni(OH)_3$ 의 형태로 존재하며 pH가 감소함에 따라 니켈 이온으로 해리되는 것을 확인할 수 있다.

2. 초기농도를 변화시켜가며 시간에 따른 흡착변화를 관찰한 결과 약 3분 이내에 농도의 급격한 변화가 관찰되었으며 10 분이 지난 후 농도의 변화가 미미하였고, 3시간 이후에 평형에 도달하는 것으로 관찰되었다. 또한 흡착이 급속히 진행되는 초기 3분 이내에 대해 반응속도식을 적용해 본 결과 본 반응은 2차 반응을 비교적 잘 따르는 것으로 나타났다.

3. 반응 온도가 상승함에 따라 흡착제에 대한 니켈 이온의 흡착은 증가하였으며 온도에 따른 평형상수 변화 관계식으로부터 이산화망간에 대한 니켈 이온의 흡착은 흡열반응임을 알 수 있었다.

4. 흡착제의 양이 증감함에 따라 Ni^{2+} 의 흡착량이 향상되는 것으로 관찰되었고, 니켈 이온의 안정영역인 pH 2에서 pH 8로 변화시켜가며 실험한 결과 pH가 증

가함에 따라 Ni^{2+} 의 평형흡착량은 증가하는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업 중 자원재활용기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 손정수, 신선명, 양동효, 김태현, 2005: 폐전지의 재활용 기술개발, 재료마당, **18** pp. 14-20.
2. 신선명, 강진구, 손정수, 양동효, 2006: 폐알칼리 망간전지로부터 황산을 이용한 유가금속 회수, 한국공업화학회지, **17(5)**, pp. 517-520.
3. 김병우, 강성식, 김선영, 2004: 수질화학평형 프로그램 MINTEQA2의 개요 및 적용사례, 세명대학교 환경공학과 졸업논문집, 제2집, pp. 84-95.
4. Huang, Y. S., Zeng, X. P., Hu, X. F. and Liu, F. M. 2004: Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Composite Coatings, *Electrochimica Acta*, **49**, pp. 4313-4319.
5. Muller, C., Sarret, M. and Benballa, M., 2001: Some Peculiarities in the Codeposition of Zinc-Nickel Alloys, *Electrochimica Acta*, **46(18)**, pp. 2811-2817.
6. Zoroddu, M. A., Peana, M. Kowalik-Jankowska, T., Hozlowski, H. and Costa, M., 2004: Nickel (II) Binding to Cap43 Protein Fragments, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **98**, pp. 931-939.
7. Meena, A. K., Kadirvelu, K., Mishra, G. K., Rajagopal, C. and Nagar, P. N. 2007: Adsorption removal of heavy metals from aqueous solution treated sawdust (*Acacia arabica*), *Journal of Hazardous Materials*, in press.
8. Wang, S., Terdkiatburana, T. and Tade, M. O. 2007: Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash, *Separation and Purification Technology*, in press.
9. Ahluwalia, S. S. and Goyal, D. 2007: Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, **98**, pp. 2243-2257.
10. Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E., Nolan, J. W., Deit, H. L. and Kanellopoulos, N. K. 2006: Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, pp. 1765-1772.
11. Wang, H. J., Zhou, A. L., Peng, F., Yu, H. and Chen, L. F. 2007: Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution,

- Materials Science and Engineering A*, **466**, pp. 201-206.
12. Ozverdi, A. and Erdem, M. 2006: Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, pp. 626-632.
 13. Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y. S., Kim, S. J. and Chung, D. Y. 2007: Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, pp. 91-96.
 14. Huang, Y. H., Hsueh, C. L., Cheng, H. P., Su, L. C. and Chen, C. Y. 2007: Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, pp. 406-411.
 15. Kanungo, S. B., Tripathy, S. S. and Rajeev, 2004: Adsorption of Co, Ni, Cu, and Zn on hydrous manganese dioxide from complex electrolyte solutions resembling sea water in major ion content, *Journal of Colloid and Interface Science*, **269**, pp. 1-10.
 16. Kanungo, S. B., Tripathy, S. S., Mishra, S. K., Sahoo, B. and Rajeev, 2004: Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple(1-1) electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **269**, pp. 11-21.
 17. Sparks, D. L. 1995: Environmental Soil Chemistry, pp. 42-43, Academic Press, Inc. California.
 18. Atkins, P. W. 1990: Physical Chemistry, 4th Ed., pp. 708-789, Freeman and Company, New York, U.S.A.

白 美 花

- 현재 이화여자대학교 환경학과 박사과정

金 珉 敬

- 현재 이화여자대학교 환경학과 제학

金 東 秀

- 현재 이화여자대학교 환경학과 교수
- 당 학회지 제8권 5호 참조

孫 廷 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
 - 당 학회지 제12권 1호 참조
-