

FA-Zeolite A 및 X에 의한 수용액 중 양이온성 제초제의 흡착

최충렬 · 여상운 · 김장억 · 박 만*

경북대학교 농화학과

(2009년 12월 7일 접수, 2009년 12월 22일 수리)

Adsorption of Divalent Cationic Herbicides from Aqueous Solution by FA-zeolite A and X

Choong-Lyeal Choi, Sang-Woon Yeo, Jang-Eok Kim, and Man Park* (Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea)

ABSTRACT: The purpose of this study is to elucidate the adsorption properties of fly ash (FA)-derived zeolites A and X for the divalent cationic herbicides, paraquat and diquat. Their adsorption isotherms were well fitted to the Langmuir equation, indicating that adsorption mainly occurred on the crystal surface. FA-zeolite X showed a higher adsorption capacity than that of FA-zeolite A due to wide pore window size in spite of its low CEC. The equilibrium adsorption increased with increasing the reaction temperature because of the enhanced molecule activity and the thermal expansion of zeolite pore windows. Overall, these results demonstrated that the FA-zeolite synthesized from fly ash could be used as a low-cost mineral adsorbent for the removal of environmental cationic organic pollutants from the aqueous solution.

Key Words: Fly ash, Zeolite A/X, Divalent cationic herbicides, Adsorption

서 론

Paraquat(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride)와 diquat (1,1'-ethylene-2,2'-bipyridinium dibromide)는 bipyridinium계 비선택성 제초제로서 물에 높은 용해도, 낮은 증기압 및 높은 결합 potential 등과 같은 물리적 특성으로 인하여 농업적으로 광범위하게 활용되어 왔다^{1,2)}. Paraquat와 diquat는 건조상태에서 강한 수용성을 갖는 halogen 염의 형태로 존재하지만 수용액에서는 매우 안정한 2가 양이온의 형태로 존재한다^{3,4)}. 그러므로 토양에서는 점토광물, 유기물 및 기타 음이온 화합물과 빠르고 강한 결합으로 불활성화되어 이동성 및 생물학적 분해가 극히 제한되는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾ 그러나 최근 연구에 의하면, paraquat의 연용에도 불구하고 토양에서 paraquat의 축적이 예상수준치 만큼 축적되지 않고 paraquat 시용을 중단한 이후 농도가 점진적으로 감소하는 것은 토양으로부터 분리되거나 토양미생물에

의해 분해되는 것으로 확인되었다^{4,8)}. 더욱이 토양 구성성과 결합된 양이온성 제초제는 침식된 침전물과 유출수에서의 이동이 확인되었으며⁶⁾, 지표수, 지하수 및 농용폐수에서도 검출되었다^{9,10)}. 이와 같은 paraquat와 diquat에 의한 수질 오염은 그들의 독성, 발암유발 및 돌연변이 물질로서의 위험성을 고려할 때, 수용액에서의 효과적인 제거 및 처리도 매우 중요하게 인식되고 있다^{5,11)}.

일반적으로 수용액에서 양이온성 제초제의 효율적 제거기법으로는 산화제로 분해하는 방법^{12,13)}과 다공성 물질을 이용하여 흡착하는 방법^{11,14)}이 대표적으로 활용되고 있다. 현재까지 양이온성 제초제의 흡착제로서 activated carbon, acid-modified rice husk, organo-clay 및 zeolite 등이 보고되어 있다^{10,11,14-16)}. 최근에 Walcarius 등¹⁶⁾은 zeolite가 paraquat를 지속적으로 irreversible- immobilization 시킬 수 있는 능력이 우수하다는 것을 확인하였다. Zeolite는 다공성 결정 광물로서 다양한 pore size, 넓은 내표면적 및 높은 양이온 교환 능력으로 인하여 양이온성 화합물의 흡착제로 광범위하게 활용되어 왔다^{17,18)}. 특히, Henmi¹⁹⁾는 화력발전소에서 석탄을 미분기로 분쇄하여 뜨거운 공기와 함께 고속으로 노내로 주입되어 부유상태에서 순간적으로 연소시킬 때 발생하는

*연락처:

Tel: +82-53-950-5717, Fax: +82-53-953-7233

E-mail: manpark@knu.ac.kr

fly ash로부터 다양한 형태의 zeolite를 합성하였다. Fly ash로부터 합성한 zeolite(FA-zeolite)는 폐수중 Zn, Cu, Pb 및 Cd 등의 중금속 흡착량이 활성탄 또는 천연 zeolite에 비해 2.8~5.5배 높았으며²⁰⁾, 중금속에 오염된 토양의 개량, 축분을 이용한 퇴비 제조과정에서의 악취 저감효과 및 축산오수의 N, P, BOD 및 SS 등의 제거능이 우수한 것으로 입증되었다^{21,22)}. 더욱이 FA-zeolite 중에서도 양이온치환용량과 표면적이 높은 zeolite A와 X는 유-무기 화합물의 흡착능이 높은 것으로 알려져 있다²³⁾. 그러나 지금까지 FA-zeolite에 의한 알칼리 금속 및 중금속에 대한 흡착특성은 많이 보고되어 있으나²⁴⁾, 2가 양이온성 제초제의 흡착 특성 및 활용성에 관련된 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 fly ash로부터 합성된 zeolite A와 X의 결정구조학적 특성이 2가 양이온성 제초제의 흡착에 미치는 영향을 규명함으로써 양이온성 유기 오염물질 제거제로서의 이들 zeolite의 활용가능성을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료

Fly ash는 영월 화력발전소에서 무연탄을 원료로 사용한 것을 구입하였으며, 100 μ m 체를 통과한 것을 공시재료로 사용하였다. Fly ash의 화학적 조성은 SiO₂ 44.4%, Al₂O₃ 29.5%, Fe₂O₃ 3.7%, K₂O 3.6%, TiO₂ 1.4%, CaO 0.9%, MgO 0.7%, Na₂O 0.2%와 ignition loss 15.1%이었다. 또한, sodium hydroxide는 Junsei Chemical Co.(Japan), paraquat(1, 1'-dimethyl-4, 4'-dipyridylum dichloride, purity 98.0%)는 Aldrich Chemical Co., diquat(1, 1'-ethylene-2, 2'-bipyridylum dibromide, purity 99.5%)는 Chem. Service Co.로부터 각각 구입하였다.

Zeolite A/X의 합성

Fly ash로부터 zeolite A와 X의 합성은 Querol 등²⁴⁾이 보고한 방법에 준하여 수행하였다. 즉, fly ash 10 g에 NaOH 12 g을 잘 혼합한 다음 알루미늄 도가니에 넣고 550°C에서 2시간 fusion 처리하였다. Fusion 혼합물을 냉각시켜 충분히 분쇄한 후 80 mL의 증류수를 첨가하여 상온에서 12시간 동안 aging 하였다. FA-zeolite X는 aging 혼합물을 Teflon 용기에 넣고 100°C에서 4시간 동안 반응하여 합

성하였다. FA-zeolite A는 aging 혼합물에 NaAlO₂ 4.0 g을 첨가하여 Si/Al 비율을 조정한 다음 zeolite X와 동일한 조건으로 합성하였다. 반응생성물은 pH 9.0 이하가 되도록 증류수로 세척한 후 105°C에서 12시간 건조하여 흡착실험에 이용하였다. FA-zeolite의 X-선 회절분석(D/Max-B, Rigaku)은 Ni filter와 CuK X-radiation을 사용하여 powder 법으로 40 KV, 30 mA, scanning speed 5°의 조건으로 10-40°의 범위를 측정하였으며, 합성된 FA-zeolite의 X-선 회절분석 및 화학적 특징은 Fig. 1 및 Table 1과 같았다.

이온교환 특성

Paraquat 및 diquat의 흡착특성을 조사하기 위하여 각각 25~800 mg/L 농도로 제조하여 사용하였다. 또한 알칼리 조건에 의한 침전을 방지하기 위하여 0.1 N-HNO₃와 0.1 N-NaOH를 이용하여 초기용액의 pH를 4.0으로 조절하였다. 흡착실험은 paraquat와 diquat 30 mL에 FA-zeolite 30 mg을 혼합하여 5분~8시간 동안 진탕·여과한 다음 각 용액에 남아 있는 paraquat와 diquat의 농도를 정량하였다. 또한, 반응온도 및 초기 용액의 pH가 FA-zeolite 흡착에 미치는 영향을 조사하였다. 반응온도는 10, 30, 50 및 70°C에서, 초기용액의 pH는 2, 4, 6 및 8로 각각 조절하여 실험하였다. Paraquat의 정량은 반응용액을 적정비율로 희석하여 0.1 N-NaOH 용액으로 제조한 1.0%-sodium dithionite solution을 첨가하여 발색한 후 1시간 이내에 UV-visible spectrophotometer(UV-2001, Hitachi)로 600 nm의 파장

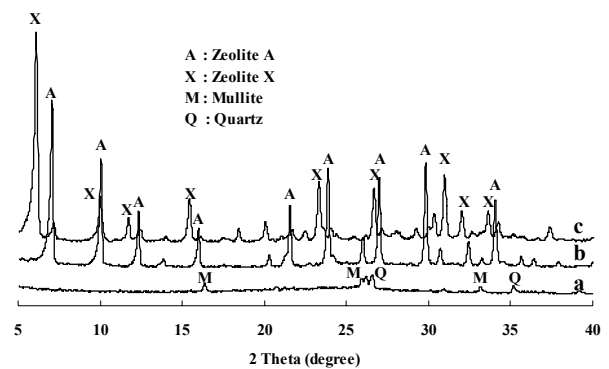


Fig. 1. XRD patterns of fly ash and zeolites synthesized from fly ash. a: Fly ash, b: FA-zeolite A, c: FA-zeolite X.

Table 1. Chemical compositions and CEC of product synthesized from fly ash

Materials	%								CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss	
Fly ash	44.4	29.5	3.7	0.9	0.7	3.6	0.2	17.0	11
FA-zeolite A	39.6	31.8	2.2	1.2	0.1	2.0	16.1	7.0	409
FA-zeolite X	41.6	29.6	2.8	1.2	0.1	1.9	15.7	7.1	345

* Ignition loss

에서 흡광도를 측정하여 정량하였다²⁾. Diquat는 반응용액을 적정비율로 희석한 다음 2.0 N-NaOH 용액으로 제조한 1.0%-sodium dithionite solution을 첨가하여 430 nm의 파장에서 비색 정량하였다²⁾.

흡착 model

Langmuir model은 흡착반응에 있어서 매우 광범위하게 사용되고 있다. 기본적인 전제는 흡착제 내의 homogeneous sites에서 일어나는 흡착이며, 그 반응식은 아래와 같다.

$$Ce/x/m = 1/kb + Ce/b$$

식에서 Ce 는 평형농도(mg/L)이며, x/m 는 평형농도에서 흡착된 양(mg/g)이다. 또한 실험에 근거한 상수 b 와 k 는 각각 최대흡착량(mg/g) 및 결합상도(L/g)를 의미한다. 한편, Freundlich model은 흡착제의 단위질량당 흡착물질의 양과 평형에서 흡착물질의 농도 사이의 상관관계를 나타낸 것으로 그 반응식은 다음과 같다.

$$\log x/m = \log k + 1/n \log Ce$$

식에서 x/m 는 흡착된 물질의 양(mg/g), Ce 는 흡착물질의 평형농도, k 와 n 은 Freundlich 상수이다.

결과 및 고찰

FA-zeolite들에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착 kinetics를 조사한 결과는 Fig. 2와 같았다.

FA-zeolite들에 의한 paraquat의 흡착은 반응 30분 이내에 거의 평형에 도달하였으나, diquat는 반응시간이 증가할수록 지속적으로 흡착량이 증가하는 경향을 나타내었다.

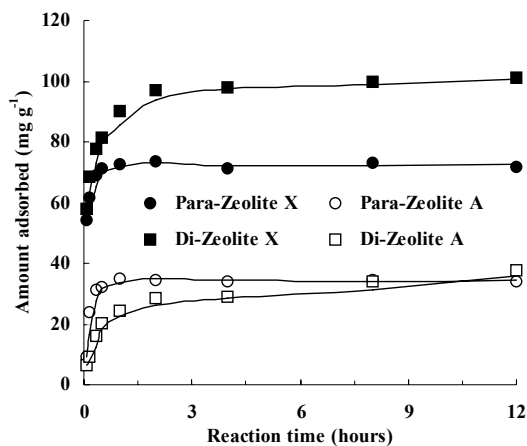


Fig. 2. Adsorption kinetics of divalent cationic herbicides for FA-zeolite A and X. Concentration 400 mg/L, reaction temp. 30°C, acidity 4.0.

반응 4시간 후 FA-zeolite A 및 X의 paraquat 흡착량은 각각 34 및 71 mg/g이었으며, diquat의 흡착량은 각각 29 및 98 mg/g이었다. FA-zeolite A 보다는 FA-zeolite X에서 paraquat와 diquat의 흡착량이 매우 높은 것으로 볼 때, FA-zeolite에 의한 흡착은 양이온교환용량(CEC) 보다는 동공 크기와 이들 분자 크기에 더 큰 영향을 받는 것으로 추측된다. 즉, FA-zeolite A와 X의 동공 window 크기는 각각 4.0 및 6.0 Å 정도이며, paraquat와 diquat의 세로 직경 크기는 각각 3.6 및 5.4 Å으로 FA-zeolite X는 이들 분자를 결정 내부로 통과시켜 흡착할 수 있기 때문에 보다 많은 양을 흡착한 것으로 판단된다. 한편, paraquat의 초기 흡착이 diquat 보다 신속한 것으로 보아 FA-zeolite의 외표면에서만 발생하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 2가 양이온성 제초제의 농도에 따른 FA-zeolite의 흡착량 변화를 조사한 결과이다.

FA-zeolite X에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착은 200 mg/L 이하의 농도에서는 거의 직선적으로 증가하였으나, 그 이상의 농도에서는 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에 FA-zeolite A에 의한 paraquat의 흡착은 농도가 증가할수록 흡착량도 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었다. Diquat의 경우 200 mg/L 이하의 농도에서는 흡착 기울기가 완만하지만 직선적으로 증가하였으나, 그 이상의 농도에서는 거의 일정한 흡착량을 나타내었다. FA-zeolite A와 X 공히 최대 흡착량이 CEC보다 현저히 낮은 것으로 보아 대부분의 흡착은 결정 외부표면에서 발생하는 것으로 판단되지만, 반응 시간내에 흡착평형에 도달하지 않는 것으로 볼 때 일부의 분자들은 결정 내부로 확산될 수 있는 것으로 사료된다. 흡착곡선 초기부분의 기울기를 고려하여 Giles classification로 분류하면²⁵⁾, paraquat의 흡착은 FA-zeolite와 높은 친화도를 나타내는 H-type과 유사하였으나, diquat는 중간 정도의 친화도를 나타내는 L-type로 분류되었다. 또한, FA-zeolite

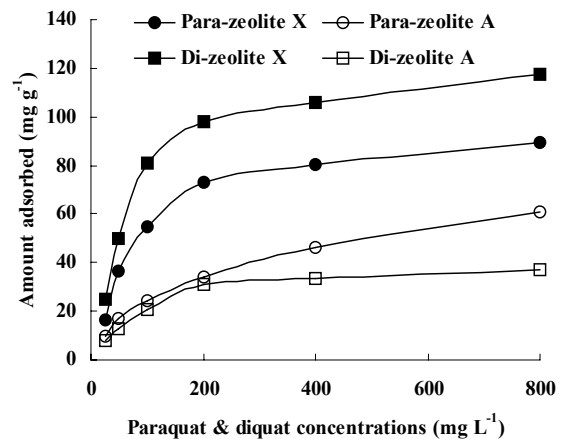


Fig. 3. Adsorption isotherms for divalent cationic herbicides on the FA-zeolite A and X. Reaction at 30°C for 4 h, acidity 4.0.

Table 2. Langmuir equations and constants (b and k) for paraquat and diquat adsorption on zeolite A and X

Zeolite types	Organic cations	Langmuir equations*	r	b (mg/g)	k (l/mg)
Zeolite A	Paraquat	Y=0.01466x + 2.04565	0.9916	68.2	0.0250
	Diquat	Y=0.02809x + 1.05122	0.9954	35.6	0.0072
Zeolite X	Paraquat	Y=0.01079x + 0.42062	0.9994	92.7	0.0256
	Diquat	Y=0.00846x + 0.11390	0.9989	118.2	0.0743

* Langmuir equation : $C/x/m = 1/kb + C/b$

Table 3. Freundlich equations and constants (k and n) for paraquat and diquat adsorption on zeolite A and X

Zeolite types	Organic cations	Freundlich equations*	r	logk (mg/g)	n (mg/l)
Zeolite A	Paraquat	Y=0.44020x + 0.51555	0.9929	0.52	2.27
	Diquat	Y=0.32915x + 1.07066	0.9203	1.07	3.04
Zeolite X	Paraquat	Y=0.49711x + 0.49710	0.9604	0.50	2.49
	Diquat	Y=0.13120x + 1.71348	0.9897	1.71	7.62

* Freundlich equation : $\log x/m = \log k + 1/n \log C$

에 의한 중금속의 흡착과는 달리 paraquat와 diquat는 25 mg/L 이하의 저농도에서도 완전히 흡착되지는 않았다²⁴⁾.

FA-zeolite에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착 양상을 조사하기 위하여 Langmuir 및 Freundlich equation에 적용한 결과는 Table 2 및 Table 3과 같았다.

FA-zeolite의 2가 양이온성 제초제의 흡착특성을 조사하기 위하여 Langmuir 및 Freundlich 상수는 $C_e/x/m$ 와 C_e , $\log x/m$ 와 $\log C_e$ 로부터 직선식으로 계산하였다. Langmuir와 Freundlich model 중에서, FA-zeolite의 paraquat와 diquat 흡착을 위한 상관계수(correlation coefficients)는 Langmuir model이 $r > 0.99$ 로서 Freundlich model의 $r = 0.92-0.99$ 에 비해 전체적으로 높게 나타났다. 일반적으로 불균질한 표면과 흡착 site를 갖는 흡착제와 양이온 간의 일어나는 반응은 Freundlich model과 잘 부합되지만, 흡착 site가 균일하고 특성이 고정되어 있는 경우에는 Langmuir model에 보다 잘 부합되는 것으로 잘 알려져 있다¹⁵⁾. 본 연구에서는 Fig. 4의 $1/(x/m)$ 과 $1/C_e$ 의 linear plot에서도 2가 양이온성 제초제의 흡착이 Langmuir model에 보다 적합한 것으로 증명되었다.

FA-zeolite A에 의한 paraquat와 diquat의 최대흡착용량(b)은 각각 68.2 및 38.5 mg/g 이었으며, FA-zeolite X에 의한 paraquat와 diquat의 최대흡착용량은 각각 92.7 및 118.2 mg/g으로 나타났다. FA-zeolite X에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착량은 FA-zeolite A에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 또한, FA-zeolite A의 최대흡착용량은 paraquat가 diquat 보다 높았으나, FA-zeolite X에서는 diquat가 paraquat 보다 높게 나타났다. 이러한 경향은 흡착제에 대한 흡착물질의 친화도(affinity)를 나타내는 $k(l/mg)$ 값과 매우 일치되는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과로 볼 때, 두 분자의 분자크기가 FA-zeolite A 공극과

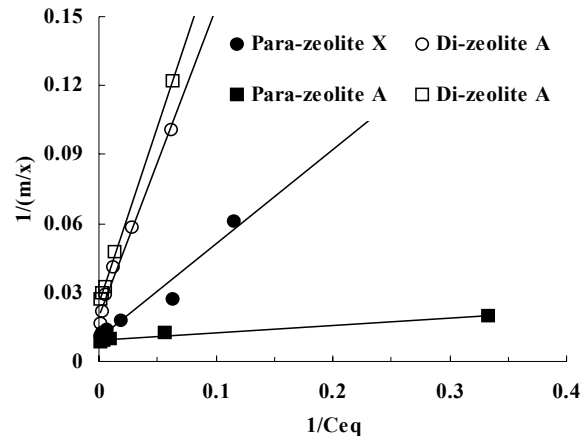


Fig. 4. Application of the Langmuir equation to the adsorption data of divalent cationic herbicides on the FA-zeolite A and X.

상이하거나 크기 때문에 공극 내부로 들어가지 못하고 주로 결정 표면의 공극 입구에 부분적으로 흡착되며, 용액중의 농도가 높은 경우 paraquat는 제한적으로 공극내부로 들어갈 수 있는 것으로 추측된다.

Fig. 5는 초기 용액의 pH가 FA-zeolite에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과이다.

초기용액의 pH가 4.0-8.0일 때, FA-zeolite에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착량의 변화는 거의 없었다. 반면에 pH 4.0 이하에서는 2가 양이온성 제초제의 흡착량이 급격히 감소하였다. 일반적으로 유-무기 흡착제로 잘 알려진 활성탄소, resin 및 montmorillonite 등은 초기 용액의 pH가 증가함에 따라 흡착제의 negative site에 대한 proton과 2가 양이온성 제초제의 경쟁이 감소하여 흡착량이 증가하는 것으로 알려져 있다²⁶⁾. 이와는 달리 FA-zeolite는 결정성이 우

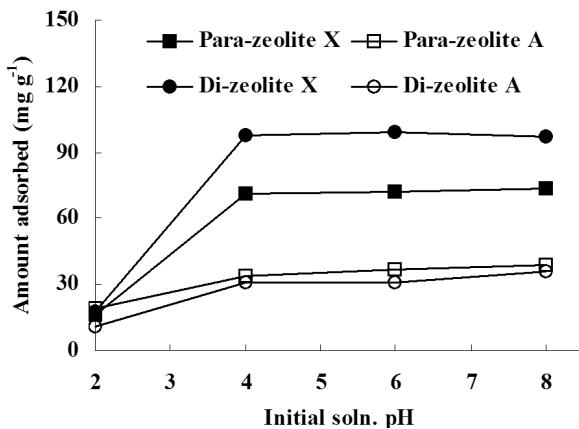


Fig. 5. Effect of initial solution pH on adsorption of divalent cationic herbicides in FA-zeolite A and X. Concentration 400 mg/L, Reaction at 30°C for 4 h.

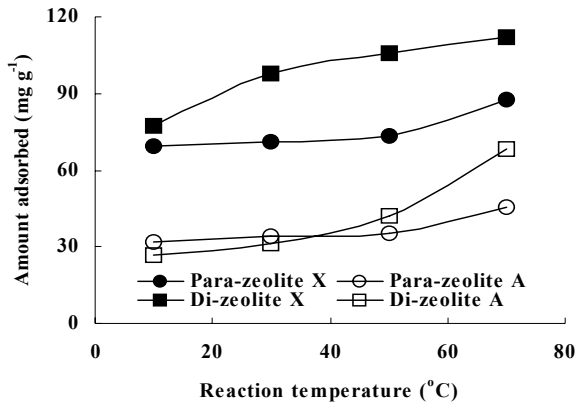


Fig. 6. Effect of reaction temperature on adsorption of divalent cationic herbicides in FA-zeolite A and X. Concentration 400 mg/L, reaction time 4 h, acidity 4.0.

수하여 pH의 영향을 받는 표면하전은 매우 적기 때문에 pH는 흡착량에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 초기 용액의 pH가 4.0 이하에서는 산에 의한 zeolite 결정구조의 파괴로 인하여 2가 양이온성 제초제의 흡착량이 급격히 감소한 것으로 판단된다. 그러므로 FA-zeolite A와 X에 의한 2가 양이온성 제초제의 효율적 흡착은 초기용액의 pH가 4.0-8.0이 가장 적절한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 반응온도가 zeolite A와 X에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과이다.

FA-zeolite에 의한 paraquat의 흡착은 50°C 이하에서는 흡착량의 변화가 거의 없었으나 50°C 이상에서는 증가하는 경향을 나타내었다. 50°C에서 FA-zeolite A 및 X의 paraquat 흡착량은 각각 35.2 및 73.1 mg/g 이었으나, 70°C에서는 각각 45.4 및 87.7 mg/g으로 증가하였다. Diquat의 경우에는 반응온도가 증가할수록 흡착량이 지속적으로 증가하였다. 즉 10°C에서 FA-zeolite A 및 X의

diquat 흡착량은 각각 27.2 및 73.1 mg/g 이었으나 70°C에서는 각각 68.0 및 112.1 mg/g으로 증가하였다. 특히, FA-zeolite A의 diquat의 흡착량은 온도가 증가할수록 paraquat에 비해 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 반응온도가 증가할수록 용액중에서 2가 양이온성 제초제의 분자활성이 증가되고 zeolite 동공이 팽창되어 흡착량이 증가한 것으로 추측된다.

결론

Fly ash로부터 고품질의 zeolite A와 X를 합성하여 제조제로 널리 활용되고 있는 paraquat와 diquat에 대한 흡착 특성을 조사하였다.

FA-zeolite에 의한 paraquat의 흡착은 반응 30분 이내에 평형에 도달하였으며, diquat는 지속적으로 증가하였다. FA-zeolite A에 의한 paraquat와 diquat의 최대흡착용량은 각각 68.2 및 38.5 mg/g 이었으며, FA-zeolite X에 의한 paraquat와 diquat의 최대흡착용량은 각각 92.7 및 118.2 mg/g으로 나타났다. 2가 양이온성 제초제의 흡착은 FA-zeolite A 보다는 FA-zeolite X가 보다 효과적이었다. 그러므로 FA-zeolite에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착은 양이온치환용량 보다는 zeolite의 동공 크기와 분자크기에 큰 영향을 받았다. Langmuir model이 2가 양이온성 제초제의 흡착 특성을 나타내는데 보다 효과적이었으며, FA-zeolite의 동공내부에 존재하는 이온교환 site에 부분적으로 흡착되었다. 초기용액의 pH가 4.0-8.0일 때, FA-zeolite에 의한 2가 양이온성 제초제의 흡착량은 거의 일정하였다. 반응온도가 증가할수록 2가 양이온성 제초제의 분자활성이 증가되고 zeolite 동공이 팽창하여 2가 양이온성 제초제의 흡착량이 증가하였다.

참고문헌

1. Florêncio, M. H., Pires, E., Castro, A. L., Nunes, M. R., Borges, C. and Costa, F. M. (2004) Photodegradation of diquat and paraquat in aqueous solutions by titanium dioxide: evolution of degradation reactions and characterisation of intermediates, *Chemosphere*, 55(3), 345-355.
2. Rytwo, G., Nir, S. and Margulies, L. (1996) Adsorption and intercalations of diquat and paraquat with montmorillonite, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 60, 601-610.
3. Pateiro-Moure, M., Martínez-Carballo, E., Arias-Estevéz, M., Simal-Gandara, J. (2008) Determination of quaternary ammonium herbicides in soils comparison of digestion, shaking and microwave-assisted extractions, *J. Chromatography A*, 1196-1197, 110-116.

4. Kwon, J. W., Kim, Y. S., Choi, J. W. and Lee, K. S. (1997) Extraction method for paraquat from soil, *Kor. J. Environ. Agric.* 16(3), 239-244.
5. Tsai, W. T., Lai, C. W. and Hsien, K. J. (2004) Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth, *Chemosphere*, 55(6), 829-837.
6. Andrew, J. A., Yaron, V. B. and Nye, P. H. (1983) Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles, *J. Agric. Food Chem.* 31(3), 662-664.
7. Pateiro-Moure, M., Pérez-Novo, C., Arias-Estévez, M. López-Periago, E., Martínez-Carballo, E. and Simal-Gándara, J. (2007) Influence of copper on the adsorption and desorption of paraquat, diquat, and difenzoquat in vineyard acid soils, *J. Agric. Food Chem.* 55, 6219-6226.
8. Tucker, B. W., Pack, D. E. and Ospenson, J. M. (1967) Adsorption of bipyridylum herbicides in soil, *J. Agric. Food Chem.* 15, 1005-1008.
9. Amondham, W., Parkpian, P., Polprasert, C., Delaune, R. D. and Jugsujinda, A. (2006) Paraquat adsorption, degradation and remobilization in tropical soils of Thailand, *J. Environ. Sci. Health Part B*, 41, 485-507.
10. Hus, S. T. and Pan, T. C. (2007) Adsorption of paraquat using methacrylic acid-modified rice husk, *Bioresource Technol.* 98, 3617-3621.
11. Hamadi, N. K., Swaminathan, S. and Chen, X. D. (2004) Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires, *J. Hazard. Mater. B*, 112, 133-41.
12. Kang, M. (2002) Preparation of TiO₂ photocatalyst film and its catalytic performance for 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride decomposition, *Appl. Catal. B*, 37, 187-196.
13. Moctezuma, E., Leyva, E., Monreal, E., Villegas, N. and Infante, D. (1999) Photocatalytic degradation of the herbicide paraquat, *Chemosphere*, 39, 511-517.
14. Gonzalez-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Gallego-Campo, A., Urena-Amate, D., Socias-Viciano, M. (1997) Removal of 1,10-dimethyl-4,40-bipyridinium dichloride from aqueous solution by natural and activated bentonite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69, 173-78.
15. Nakamura, T., Kawasaki, N., Ogawa, H., Tanada, S., Kogirima, M., Imaki, M. (1999) Adsorption removal of paraquat and diquat onto activated carbon at different adsorption temperature, *Toxicol. Environ. Chem.* 70, 275-280.
16. Walcarius, A. and Mouchotte, R. (2004) Efficient in vitro paraquat removal via irreversible immobilization into zeolite particles, *Archives Environ. Contamin. Toxicol.* 46, 135-140.
17. Arbuznikov, A., Vasilyev, V. and Goursot, A. (1998) Relationships between the structure of a zeolite and its adsorption properties, *Surface Sci.* 397, 395-405.
18. Nicholson, D. and Pellenq, R. J. M. (1998) Adsorption in zeolites: intermolecular interactions and computer simulation, *Adv. Colloid & Interface Sci.* 76-77, 179-202.
19. Henmi, T. (1987) Synthesis of hydroxy sodalite (Zeolite) from waste coal ash, *Soil Sci. Plant Nutr.* 33, 517-521.
20. Lee, D. B., Lee, K. B., Lee, S. B., Han, S. S. and Henmi, T. (1998) Sorption of heavy metals from the wastewater by the artificial zeolite, *J. Kor. Soc. Soil. Sci.* 31(1), 61-66.
21. Lee, D. B., Lee, K. B., Han, S. S. and Henmi, T. (1998) Granulation of artificial zeolite for the simultaneous removal of nitrogen and phosphorous from the wastewater, *J. Kor. Soc. Soil. Sci.* 31(1), 67-71.
22. Luna, Y. Ota, E., Vilches, L. F., Vale, J., Querol, X. and Pereira, C. F. (2007) Use of zeolitised coal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study, *Waste Manage.* 27(12), 1877-1883.
23. Chang, H. L. and Shin, W. H. (2000) Synthesis zeolite A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4185-4191.
24. Querol, X., Moreno, N., Umana, J. C., Alastuey, A., Hernandez, A., Lopez-Soler, A. and Plana, F. (2002) Synthesis of zeolites from fly ash: an overview, *Inter. J. Coal Geol.* 50, 413-423.
25. Giles, C. H., Mcewan, T. H., Nakhwa, S. N., and Smith, D. (1960) Studies in adsorption. Part II. A system of classification of solution adsorption isotherms, *J. Chem. Soc.* 4, 3973-3993.
26. Draoui, K., Denoyel, R., Chgoura, M. and Rouquerol, J. (1999) Adsorption of paraquat on minerals ; A thermodynamic study, *J. Therm. Anal. Calorime.* 58, 597-606.