

Adsorption Characteristics of Nickel, Zinc and Cadmium Ions using Alginate Bead

Heung-Joe Jung[†]

Alginate Bead를 이용한 니켈, 아연, 카드뮴의 흡착특성에 관한 연구

정흥조[†]

Abstract

This study investigated the adsorption characteristics of nickel, zinc and cadmium ions from the aqueous solution onto the alginate bead. Adsorption equilibrium capacities of the heavy metal ions increased with increasing initial pH of the solution. The adsorption equilibrium isotherm of the heavy metal ions was well represented by Langmuir equation. The magnitude of adsorption capacity of the heavy metal ions onto alginate bead was the order of cadmium > zinc > nickel. Kinetic parameters were measured in a batch adsorber to analyze the adsorption rates of the heavy metal ions. The internal diffusion coefficient of the heavy metal ions in the intraparticle were determined by comparing the experimental concentration curves with those predicted from the surface diffusion model (SDM) and pore diffusion model (PDM). The internal diffusion of the heavy metal ions in the intraparticles was explained by PDM.

Key words : Adsorption, Alginate Bead, Heavy Metal Ion, Cadmium, Nickel

1. 서 론

수질오염의 주된 원인은 산업이 발달하면서 급격히 증가하는 산업폐수, 인구의 증가와 일인당 물소비량의 증가로 증가하는 생활하수, 그리고 과수 및 논 밭농사를 지으면서 사용되는 비료나 농약을 과다사용하면서 생기는 농업오염수, 그리고 가축의 집단사육으로 생기는 축산폐수 등이다^[1-3]. 국내의 강 및 하천에 유입되는 산업폐수 중 중금속 및 특정 유해 물질을 함유한 특정 폐수는 하루에 약 200만톤 이상 유입되고 있다^[4]. 인간의 산업활동에 따른 오·폐수 배출로 인하여 수계 오염은 자연계의 자정한계를 넘어 인간과 동식물의 생존자체를 위협하고 있다.

수질오염을 일으키는 대표적인 독성물질은 중금속이며 자연적으로 분해되는 기간이 장시간이며, 소량으로도 인체에 독성을 나타내기 때문에 심각한 환경문제를

일으킨다. 중금속으로 오염된 지역에서 생육 또는 재배된 동·식물의 체내에는 높은 중금속 함량이 검출되며, 이를 지속적으로 섭취한 사람은 높은 농도의 중금속을 혈액 속에 함유하게 된다. 중금속 가운데 특히 독성이 강한 것으로는 바륨(Ba), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 구리(Cu), 납(Pb), 니켈(Ni), 아연(Zn), 비소(As) 등이 있다. 이러한 독성 금속이온을 제거하기 위해 수많은 기술들이 개발되어 왔으며, 폐수 중의 중금속 이온을 회수 할 수 있는 분리기술이 필요하다^[5-7].

수서 생태계를 보존하고 중금속에 대한 오염을 방지하기 위해 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되었으며, 현재까지 실용화되었거나 또는 연구되고 있는 방법으로는 응집침전법, 이온교환법, 흡착법, 산화환원법, 전기분해법, 중화법, 추출법과 같은 물리화학적 들이 주로 적용되었고, 이 중 응집침전법과 이온교환수지방법이 가장 널리 이용되고 있다. 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소모가 상대적으로 낮은 장점을 지니고 있으나 처리 효율이 낮아 엄격한 규제 조건에 대처하기 어렵고, 처리 부산물이 다량 발생하여 이를 재처리하는 문제점을 야기 한다. 또 이온교환방법은 응집침전에 비해 중금속

신경대학교 생명공학과 (Department of Biotechnology and Life Science, Shin Gyeong University, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-852, Republic of Korea)

[†]Corresponding author : hjjung97@hanmail.net
(Received : May 13, 2011, Revised : June 17, 2011,
Accepted : June 20, 2011)

처리율이 높고 저농도의 중금속이온 등, 독성물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점이 있으나 고가의 수지를 사용하여야 하며 물질의 회수와 재사용이 병행되지 않을 경우 비경제적인 것으로 알려져 있다. 중금속 이온 함유 폐수의 다른 처리 방법으로는 전기화학법, 역삼투법 등이 있으나 마찬가지로 여러 가지 장단점을 가지고 있다. 전기화학법은 반응속도가 비교적 느리므로 소규모 처리에 적합하며 운영비가 과다하게 들고 슬러지 발생량이 많다. 역삼투법은 플럭스(flux)가 적으므로 소규모 처리에 적합하지만 막 오염, 고가 및 운영비 과다, 잦은 고장, 막 세척의 필요성 등의 문제점이 있다. 이에 비해 흡착법은 저가의 흡착제로 높은 제거효율을 얻을 수 있으며, 흡착탑의 설비가 간소하고 운전 및 관리가 용이하여 널리 이용되고 있다. 또한, 재생조작에 의해 흡착제의 반복사용이나 자원의 회수가 가능하여 운전비를 줄일 수 있다. 흡착기술은 다른 방법과 마찬가지로 여러 방면에서 다양하게 이용되고 있으며, 흡착능이 우수한 흡착제를 개발하고 발전시키기 위한 노력이 계속 진행되고 있다^{8,9)}.

Alginate(알긴산)는 콜로이드성 다당류로써 해조류 중 갈조류의 세포막과 세포막 사이에 존재하는 물질로서, 자연계에 풍부하며 쉽게 구할 수 있는 천연고분자이다. Alginate는 약물전달매체, 효소고정화나 미생물 세포고정화 등으로 생물, 의학 및 생물공학 산업에서 널리 사용되고 있으며, 특히 alginate의 구성성분인 carboxyl, hydroxyl, sulphate, phosphate, amino 등과 같은 화학적 관능기가 중금속 흡착제거에 매우 효과가 높은 것으로 보고되고 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 자연계에 풍부하게 존재하는 천연고분자인 alginate를 중금속 흡착제로 사용하기 위해 상전이법을 이용하여 비드(bead)화 하였으며, 폐수 내에 존재하는 중금속 중 특히 존재량이 많은 니켈이온(Ni^{2+}), 아연이온(Zn^{2+}), 카드뮴이온(Cd^{2+})의 pH 변화에 따른 흡착평형 및 회분식 흡착속도 실험을 통하여 고정층이나 유동층과 같은 대규모 흡착공정에 대한 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 흡착제

Alginate bead의 제조는 성형방법의 조절에 따라 입자경, 입자내부 세공의 분포 그리고 비드 내부의 alginate 밀도 등의 조절이 가능하다. 이러한 물질들의 특성은 alginate bead를 사용목적에 따라 즉, 생체촉매고정화담체, 충전제 등에 응용되는 성형의 전반에 중요한 요인

으로 작용하고 있다. Alginate bead의 물성은 alginate의 원료, 응고제의 조성에 따라 결정되고, 비드의 형태는 alginate 용액의 점도에 상당히 의존한다. 따라서 본 연구에서는 구형의 alginate bead를 제조하기 위하여 sodium alginate를 phosphate buffer saline 용액에 3% (w/v)로 용해시켜 alginate 콜로이드(colloid)용액을 제조한 후 syringe pump를 이용하여 잘 교반되고 있는 3% (w/v)의 calcium chloride 용액에 떨어뜨려 일정한 크기의 구형인 alginate bead를 제조하였다. 이렇게 제조된 alginate bead는 2차 증류수를 이용해 수회 세척하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험 및 방법

2.2.1. 흡착평형실험

Alginate bead를 이용하여 pH의 변화에 따른 단일성분의 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 의 흡착등온식과 흡착용량을 알아보기 위하여 흡착평형실험을 수행하였다. 흡착평형 실험은 외부의 공기유입과 내부물질의 유출을 방지하기 위하여 250 mL 용량의 삼각플라스크에 단일성분인 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 의 초기농도가 각각 1.57 mol/m^3 인 용액을 100 mL 취하고 여기에 일정량의 alginate bead를 주입한 후 밀봉하여 수행하였다. 항온이 유지되는 shaker에서 교반속도 200 rpm으로 48 시간 동안 교반한 후 용액 중의 흡착질 (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+})의 잔류농도를 ICP (Inductively Coupled Plasma)로 측정하였고 평형 흡착량(q)을 다음의 물질 수지식으로 부터 구하였다.

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

C_i 는 흡착질의 초기농도(mol/m^3), C_e 는 평형농도(mol/m^3), W는 bead의 무게(kg), V는 시료의 부피(m^3)이다.

2.2.2. 회분식 흡착실험

Alginate bead에 대한 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 의 흡착속도와 유속단계를 고찰하기 위하여 회분식 흡착실험을 행하였다. 이중원통형 비이커를 사용하여 Fig. 1과 같은 Carberry형 흡착조를 제작하였으며, 내부에는 시료를 외부에는 항온수를 흐르게 하여 실험이 종결될 때까지 온도 (298 K)를 일정하게 유지하도록 하였다. 1 L의 이중원통형 비이커에 초기농도가 1.57 mol/m^3 인 단일성분의 중금속 500 mL를 넣은 후 흡착제인 alginate bead의 투여량 변화에 대해 실험하였다. pH는 2N의 HCl과 NaOH 수용액을 이용하여 pH 5로 조정하여 실험하였다. 교반속도는 200 rpm을 유지하면서 시간에

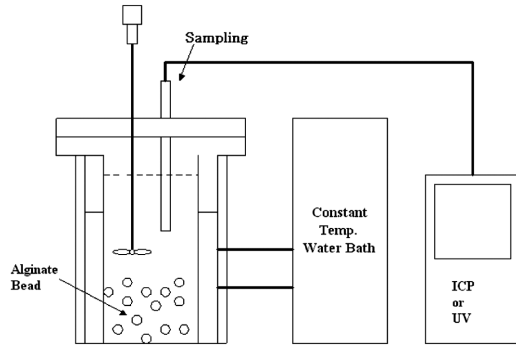


그림 1. 회분식 흡착장치의 개략도.
Fig. 1. Material selection criteria for school meals

따른 흡착질 (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+})의 농도 변화를 ICP를 이용하여 분석하였다. 농도의 측정은 약 3 시간 전후까지 실행하였으며, 흡착 초기에는 자주 그리고 흡착 후기에는 긴 간격을 두고 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Alginat bead의 특성

Alginat는 2가 금속 이온에 대한 높은 친화력과 선택성을 가진 천연 고분자이지만, alginat 분말은 비다공성 시료로 낮은 내부 표면적은 중금속 이온들이 alginat 내부의 흡착 site로의 이동을 제한하고 중금속 이온의 흡착용량과 흡착속도를 아주 낮게 한다. 본 연구에서는 분말 형태인 sodium alginat를 상전이법을 이용하여 구형의 alginat bead를 제조하였다. Alginat bead의 물성은 alginat의 원료, 응고제의 구성에 따라 결정되는데 bead의 형태는 alginat 용액의 점도에 상당히 의존한다. 본 연구에서는 상전이법을 이용하여 구형의 alginat bead를 제조하였으며, 제조된 비드의 비표면적 등 물리적 특성을 파악하기 위하여 질소흡탈착측정기(Autosorb-1, Quntachrome)로 총 세공부피, 평균 세공반경 및 세공크기 분포 등을 측정하였다. 본 연구에 사용된 Alginat의 평균직경은 2.1×10^{-2} m (21 mm)이었으며, 비표면적은 2.5×10^4 m²/kg (25 m²/g), 그리고 세공반경은 4.049×10^{-9} m (4.049 nm)이었다. 또 세공 부피는 5×10^{-5} m³/kg (0.05 cm³/g)이었으며 이 결과를 Table 1에 정리하여 나타내었다.

3.2. 등온흡착평형

단일성분의 흡착평형실험은 흡착물질에 대한 흡착등온식과 흡착용량을 결정하는데 있어서 매우 중요하다. Fig. 2는 alginat bead를 이용하여 중금속인 Ni^{2+} ,

표 1. Alginat bead의 물리적 성질
Table 1. Physical properties of the alginat bead

Properties	Values
Particle size (m)	2.1×10^{-2}
BET surface area (m ² /kg)	2.5×10^4
Average pore radius (m)	4.049×10^{-9}
Pore volume (m ³ /kg)	5.0×10^{-5}

Zn^{2+} , Cd^{2+} 의 초기 농도가 1.57 mol/m³이고 수용액의 반응온도가 298 K이고 pH 3일 때 각각의 중금속에 대한 흡착 평형량을 나타낸 그림이다. Alginat bead에 대한 단일성분인 니켈, 아연 그리고 카드뮴의 흡착등온선은 흡착평형 data로부터 구하였다.

흡착등온선은 중금속 (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) 수용액의 잔류농도와 alginat bead 표면에서 중금속의 농도가 평형에 도달하였을 때 alginat bead가 흡착한 흡착량과 중금속 수용액 사이의 농도관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 alginat bead에서 중금속의 흡착용량은 $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ 순이었다. Fig. 3은 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 의 초기 농도가 1.57 mol/m³이고 수용액의 반응온도가 298 K 이고 pH 5일 때 각각의 중금속에 대한 흡착 평형량을 나타낸 그림으로 alginat bead에서 Cd^{2+} 의 흡착용량이 Zn^{2+} 과 Ni^{2+} 에 비해 더 큼을 확인할 수 있었다. Fig. 2와 3을 비교하여 보면 중금속 수용액의 온도가 298 K로 동일할 때 수용액의 초기 pH가 3에서 5로 증가함에 따라 흡착량도 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 이유로서는 alginat bead 내에

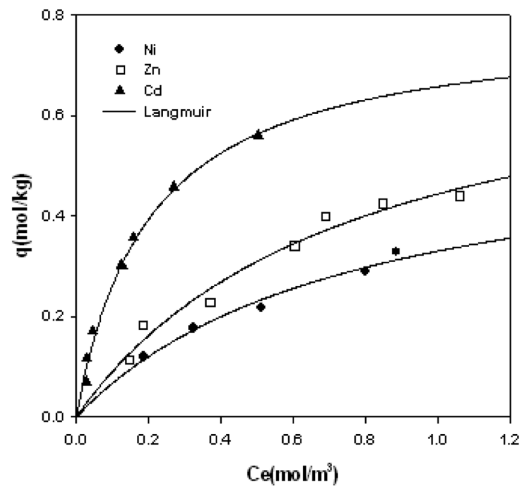


그림 2. Alginat bead로 중금속의 흡착등온식 (pH=3, T=298 K).

Fig. 2. Adsorption isotherm of the heavy metal ions onto alginat bead (pH=3, T=298 K).

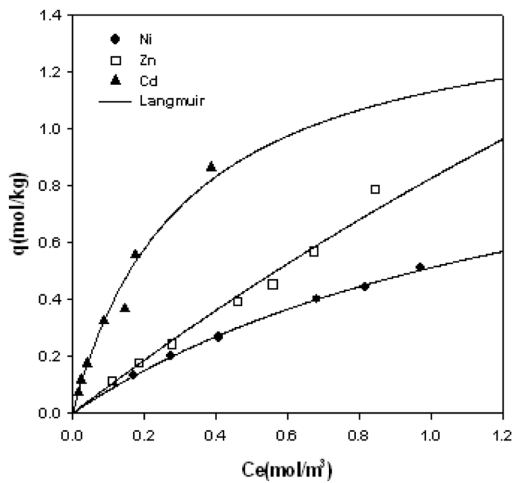


그림 3. Alginate bead로 중금속의 흡착등온식 (pH=5, T=298 K).
 Fig. 3. Adsorption isotherm of the heavy metal ions onto alginate bead (pH=5, T=298 K).

존재하는 functional group인 carboxyl group의 해리 상수 값 (pKa)은 3.5~4.5이다. 니켈, 아연, 카드뮴 이온 용액은 pH가 낮을 경우에는 해리가 잘 이루어지지 않으며, bead의 binding site가 용액 내의 수소 이온에 의해 점령되어 중금속 이온 (Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺)들이 흡착할 수 있는 흡착 site가 감소하기 때문에 낮은 pH에서는 흡착량이 감소한다.

본 연구에서는 2개의 매개변수(parameter)를 갖는 Langmuir식과 Freundlich식 그리고 3개의 매개변수를 갖는 Sips식으로 흡착등온선을 나타내었다. 흡착등온식의 매개변수는 실험 data를 이용하여 최소자승법으로 구하였으며, 오차 값은 평형식이 예측하는 흡착량과

실험값의 절대오차를 실험값으로 나눈 상대오차 평균값으로 표기하였으며, 그 식은 다음과 같다.

$$E(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{|q_{exp,k} - q_{cal,k}|}{q_{exp,k}} \right] \quad (2)$$

일정한 온도 (298 K)에서 단일성분인 Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 수용액의 pH 변화에 따른 Langmuir, Freundlich 그리고 Sips의 흡착 등온식에 대한 parameter 값을 각각 구하여 Table 2에 정리하여 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 온도가 298 K이고 수용액의 pH가 5일 때 alginate bead 단분자층에 대한 중금속 이온의 최대 흡착량 (qm)은 Ni²⁺의 경우 1.28, Zn²⁺의 경우 1.32, 그리고 Cd²⁺의 경우 1.49 mol/kg으로 Ni²⁺과 Zn²⁺에 비해 Cd²⁺의 흡착용량이 더 큼을 확인 할 수 있었으며, 그리고 비교적 파라미터가 작은 Langmuir 식으로도 흡착등온선을 잘 모사할 수 있었다.

3.3. 회분식 흡착

다공성 물질에 의한 흡착은 4단계 즉, 흡착질이 액막 표면으로 이동하는 단계, 입자외부표면의 유체 경막에서 물질전달, 입자내부확산, 입자내부표면에서의 흡착의 순서로 이루어진다. 위의 4단계 중 그 속도가 가장 느린 단계가 전체의 흡착속도를 지배하는 율속단계가 된다. 그러나 보통 흡착반응은 그 속도가 매우 빨라 전체 흡착 속도에 큰 영향을 주지 않는다. 그러므로 물질 전달과 입자내 확산을 동시에 고려하는 흡착 모델로부터 물질전달계수와 확산계수를 구하여 전체 흡착현상의 율속단계를 결정할 수 있으며 흡착제 내부에서 물질 전달 과정은 세공 벽을 따라 확산되는 표면확산과 세공 내에 채워져 있는 액체내의 확산인 세공확산의

표 2. 다른 초기 pH에서 중금속의 흡착등온식의 매개변수(T=298 K)
 Table 2. Adsorption isotherm parameters of the heavy metals onto alginate bead at different initial pHs (T=298 K)

Isotherm type	Parameter	Ni ²⁺		Zn ²⁺		Cd ²⁺	
		pH3	pH5	pH3	pH5	pH3	pH5
Langmuir	q _m	0.585	1.278	0.785	1.316	0.791	1.485
	b	1.293	0.669	1.304	0.169	4.960	3.196
	error(%)	4.213	1.542	7.774	5.761	10.50	8.713
Freundlich	k	0.342	0.528	0.465	0.832	1.038	1.807
	n	1.606	1.301	4.529	1.087	1.550	1.349
	error(%)	2.963	2.025	8.650	4.396	16.73	7.765
Sips	q _m	0.585	1.278	0.785	1.318	0.791	1.485
	b	1.280	0.667	1.309	0.166	5.028	2.937
	n	1.018	1.004	1.006	1.024	1.001	1.039
	error(%)	3.805	1.460	7.958	5.139	10.44	7.527

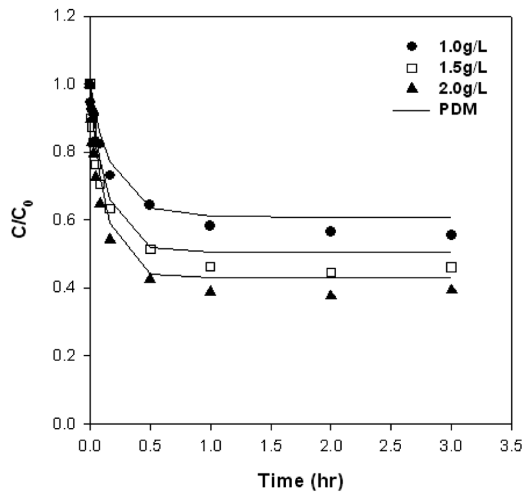


그림 4. Bead 농도를 달리한 조건에서 Ni²⁺ 이온의 회분식 흡착. (T=298 K, pH=5, C₀=1.57 mol/m³).
 Fig. 4. A Batch adsorption of Ni²⁺ onto alginate bead for different bead concentration. (T=298 K, pH=5, C₀=1.57 mol/m³).

두 모델을 적용할 수 있는데 일반적으로 확산모델로 구한 농도곡선과 실험 data에서 얻는 농도 곡선을 비교하여 결정한다. 그러므로 확산계수는 흡착제가 갖는 고유한 물질 이외에도 여러 가지 요인 즉, 입자내부에서 물질의 이동에 관련된 세공확산, 표면확산 등 종합적인 저항을 나타내는 유효확산계수가 사용된다. 흡착제 외벽에서의 경막 물질전달 저항은 확산저항에 비하여 무시될 수 있으나 정량적인 해석을 위해 그 크기를 비교해 볼 필요가 있다. 본 연구에서는 흡착 개시 후 300 초 이내의 초기 농도 변화로부터 구하였다. 회분식 흡착 초기에는 대개 입자내의 확산 저항이 무시될 수 있고 표면에서의 농도가 거의 0에 가깝기 때문에 다음과 같은 물질수지식을 세울 수 있다.

$$V\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_f a(C - C_s) = -k_f a C \quad (3)$$

여기서 V는 용액의 부피(m³), a는 흡착제의 표면적(m²), 초기 조건은 t=0 일때 C = C₀ 이다.

초기 조건을 대입하여 위 식을 풀어보면 다음과 같은 식이 된다.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{k_f a}{V} t \quad (4)$$

위의 식에서 시간 t와 ln(C/C₀)을 그래프에 그리면 그 기울기로부터 경막물질전달계수인 k_f를 구할 수 있었다. Fig. 4-6은 alginate bead의 투여량에 따른 니켈,

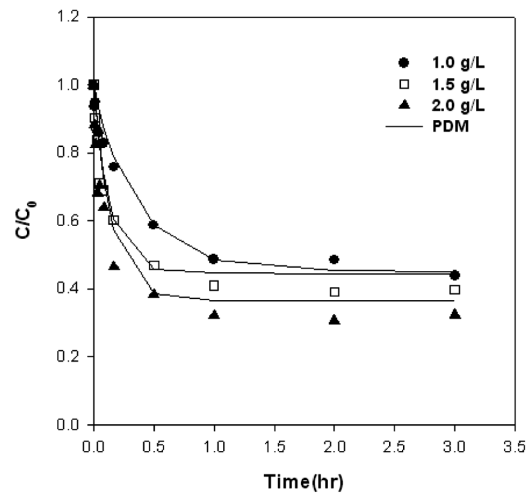


그림 5. Bead 농도를 달리한 조건에서 Ni²⁺ 이온의 회분식 흡착. (T=298 K pH=5, C₀ =1.57 mol/m³).
 Fig. 5. Batch adsorption of Zn²⁺ onto alginate bead for different bead concentration. (T=298 K pH=5, C₀=1.57 mol/m³).

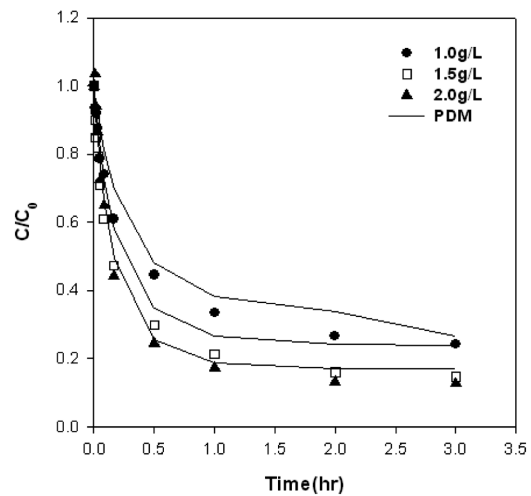


그림 6. Bead 농도를 달리한 조건에서 Cd²⁺ 이온의 회분식 흡착. (T=298 K pH=5, C₀=1.57 mol/m³).
 Fig. 6. Batch adsorption of Cd²⁺ onto alginate bead for different bead concentration. (T=298 K pH=5, C₀=1.57 mol/m³).

아연, 카드뮴의 시간에 따라 달라지는 회분식 흡착실험 결과를 나타낸 그림이다. alginate bead의 투여량 변화에 따른 니켈, 아연, 카드뮴의 흡착속도 실험값이 비교적 세공확산 모델에 잘 모사됨을 볼 수 있으며, bead의 투여량이 증가할수록 동일 조건에서 Cd²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ 순으로 흡착속도가 증가함을 알 수 있었다. 또한

표 3. Bead 농도를 달리한 조건에서 중금속 회분식 흡착의 속도 매개변수 (T=298 K, pH=5)
 Table 3. Kinetic parameters for batch adsorption of the heavy metals at different bead concentrations (T=298 K, pH=5)

Materials	Bead concentration [kg/m ³]	$k_f \times 10^4$	$D_p \times 10^8$	$D_s \times 10^{10}$
		[m/s]	[m ² /s]	[m ² /s]
Ni ²⁺	1.0	1.61	0.90	0.06
	1.5	1.79	0.86	0.06
	2.0	1.68	0.79	0.05
Zn ²⁺	1.0	1.46	4.96	1.71
	1.5	2.13	4.02	0.85
	2.0	1.64	8.48	1.01
Cd ²⁺	1.0	2.69	8.79	1.90
	1.5	2.79	9.25	3.98
	2.0	2.52	10.52	1.32

bead의 투여량이 많을수록 평형에 도달하는 시간은 빨랐으며 2.0 g/L의 경우 2시간 이내에 평형농도에 도달하였다. alginate bead의 투여량이 2.0 g/L일 때 니켈, 아연, 카드뮴 수용액의 흡착용량이 큰 pH 5에서 경막물질전달계수 (k_f)는 각각 1.68×10^{-4} , 1.64×10^{-4} 그리고 2.25×10^{-4} m/s 이었으며, 세공확산계수 (D_p)는 각각 0.97×10^{-8} , 8.48×10^{-8} 그리고 10.52×10^{-8} m²/s로 나타났으며, 표면확산계수(D_s)는 각각 0.05×10^{-10} , 1.01×10^{-10} 그리고 1.31×10^{-10} m²/s의 값을 나타내었다.

Alginate bead의 투여량에 따른 니켈, 아연, 카드뮴의 경막물질전달계수, 세공확산계수와 표면확산계수를 Table 3에 정리하여 나타내었다. 이 중 세 금속 이온 중 카드뮴의 경막물질전달계수, 세공확산계수, 표면확산계수가 모두 가장 높게 나타났으며, 니켈의 계수 값이 모두 낮게 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 자연계에 풍부하게 존재하는 천연고분자 흡착제인 alginate bead를 이용하여 니켈, 아연, 카드뮴의 흡착평형 및 회분식 실험을 통해 alginate bead와 중금속 이온 사이의 흡착용량과 물질전달 현상을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Alginate bead를 이용하여 단일성분의 니켈, 아연, 카드뮴에 대한 흡착용량은 pH가 증가함에 따라 증가하였으며, 흡착용량은 $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ 순으로 나타났다.
2. Alginate bead를 이용한 니켈, 아연, 카드뮴 이온의 흡착평형은 비교적 간편한 등온식인 Langmuir 식으로 잘 묘사할 수 있었다.
3. Alginate bead를 이용한 니켈, 아연, 카드뮴의 회

분식 실험으로부터 경막물질전달계수(k_f), 세공확산계수(D_p) 그리고 표면확산계수(D_s)를 구할 수 있었으며, 경막물질전달계수와 유효확산계수가 전체흡착의 율속 단계임을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] K. Xie, A. Hou, and X. Wang, "Dyeing and diffusion properties of modified novel cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups", Carbohydrate Polymers, Vol. 72, pp. 646-651, 2008.
- [2] N. A. Ibrahim, H. M. Fahmy, T. M. Hassan, and Z. E. Mohamed, "Effect of cellulase treatment on the extent of post-finishing and dyeing of cotton fabrics", J. of Materials Processing Technology, Vol. 160, pp. 99-106, 2005.
- [3] R. J. Doyle, T. H. Matthews, and U. N. Streips, "Chemical basis for selectivity of metal ions by the Bacillus subtilis cell wall", J. Bacteriol., Vol. 143, pp. 471-480, 1980.
- [4] 양재규, 이승목, "Cu(II)/EDTA 몰비변화에 따른 TiO₂에 의한 Cu(II)의 흡착", 대한환경공학회지, 21권, pp 2235-2245, 1999.
- [5] S. Netpradit, P. Thiravetyan, and S. Towprayoon, "Metal Hydroxide Sludge for Reactive dye Adsorption in a Fixed-Bed Column System", Wat. Res., Vol 38, pp. 71-78, 2004.
- [6] B. Volsky and Z. R. Holan, "Biosorption of heavy metals", Biotechnol. Prog., Vol. 11, pp. 235-242, 1995.
- [7] Y. B. Patil and K. M. Paknikar, "Removal and recovery of metal cyanides using a combination of biosorption and biodegradation processes", Biotech-

- nology Letters, Vol. 21, pp. 913-919, 1999.
- [8] C. L. Warta, P. Papadims, G. A. Srial, and T. F. Septh, "The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio river water", *Wat. Res.*, Vol. 29, pp. 551-562, 1995.
- [9] 김근한, 이일영, 최봉중, 이승목, 김승호, "수산물과 불가사리를 이용한 폐광폐수처리", *대한환경공학회지*, 24권, pp 489-497, 2002.
- [10] 김명진, 안규홍, 정예진, "토양에서의 비소흡착: 반응평형과 흡착평형", *대한환경공학회지*, 25권, pp 407-414, 2003.
- [11] Z. Aksu, G. Egretli, and T. Kutsal, "A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C-vulgaris* in a packed-bed column", *Process Biochem.*, Vol. 33, pp. 393-400, 1998.