

활성탄과 카본나노튜브를 이용한 수용액상의 니켈과 구리 제거 특성

정용준[†]

부산가톨릭대학교 환경공학과

Removal Properties of Nickel and Copper ions by Activated Carbon and Carbon Nanotube

Yong-Jun Jung[†]

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan

(Received : 27 August 2018, Revised: 03 November 2018, Accepted: 03 November 2018)

요약

본 연구는 탄소나노튜브(MWCNT)와 활성탄을 이용한 니켈과 구리의 흡착특성을 평가하였다. 산성조건에서 활성탄의 제거능이 낮은 반면, MWCNT만 니켈과 구리를 흡착 제거하는데 효율적이었다. MWCNT와 중금속의 흡착반응은 유사 일차반응식을 따랐다. 초기 pH가 중성일 때, 니켈은 MWCNT에 의해 신속히 제거되었고, 활성탄은 4시간에 각각 99.02%와 80.30%를 나타냈다. 또한, 구리이온은 초기 pH가 중성일 때 4시간내에 효율적으로 제거되었다. 흡착제 투입량을 증가함에 따라 pH가 증가하였고, 중금속 제거율도 증가하였다. 또한, 산화 전처리 공정은 MWCNT의 중금속 제거율을 증가시켰다.

핵심용어 : 활성탄, 탄소나노튜브, 니켈, 구리, 흡착

Abstract

This experiment was carried out with the purpose of testing nickel and copper adsorption abilities of multi wall carbon nanotube (MWCNT) and activated carbon. In the acidic condition, only MWCNT was effective for removing nickel and copper ion in the aqueous phase while activated carbon rarely remove them. The MWCNT and heavy metals adsorption reaction followed pseudo-first order kinetic. When the initial pH value was neutral (pH=7), nickel was rapidly removed by MWCNT and activated carbon in 4 hr (99.02 %, 80.30 %). Also, copper ion was rapidly removed by both adsorbents in 4 hr when the initial pH was 7 (100 %, 99.73 %). Increasing of adsorbent dosages affect the pH evolution and heavy metal ions removal (0 ~ 99%). Also, oxidation pretreatment enhanced the adsorption efficiency of MWCNT.

Key words : Activated carbon, Carbon nanotube, Copper, Nickel, Adsorbent

1. 서 론

중금속은 수계에 존재할 경우 인간과 수생태계에 악영향을 미쳐 주요한 환경오염의 원인중 하나로 여겨진다(Nadakavukaren, 2011). 유해한 중금속들은 주로 농업, 각종 제조업, 광산업, 등의 인간 활동에 의해 발생되며, 특히 도금산업은 중금속 폐수를 배출하는 주요 원인중 하나이다. 도금폐수는 크롬, 니켈, 구리, 아연 등과 같은 여러 유해한 중금속을 최대 수백 mg/L 수준으로 포함하고 있으며 시안 및 시안 착화물을 포함하는 경우도 존재한다(Malamis 등, 2012).

환경으로 배출되는 중금속 및 시안 착화물을 제거하기 위해

다양한 기술들이 폐수처리에 적용된다. 침전, 응집, 이온교환, 여과, 막분리 및 흡착 등의 다양한 기술이 폐수 처리를 위해 적용되어지고 있다(Fu 등, 2011; Tunay 등, 1994; Li 등, 2003; Ritchie 등, 2002). 그 중에서도 화학적 침전이 도금폐수 내 중금속을 제거하기 위한 방법으로 가장 널리 이용되고 있다. 이는 화학적 침전법이 가지는 간편성과 경제성 때문이지만 이 공정은 추가적으로 투입되는 화학약품에 다량 요구할 뿐만 아니라 다량의 슬러지를 발생시키므로 추가적인 경제 부담을 발생시킨다(Chung 등, 2014). 이온 교환과 막분리 기술의 경우 중금속 제거를 위한 대안이 될 수 있으나, 두 공정 모두 높은 운전 비용으로 인해 실제 적용은 곤란한 것으로 알려져 있다(Kurniawan 등, 2006). 반면에 흡착은 중금속 제거에 있어 가장 경제적인 방법으로 알려져 있으며(Dabrowski, 2001) 이러한 이유로 다양한 분야에서 폭넓게 사용되고 있고, 이미 검증된 기술인 흡착이 다양한 종류의 중금속 폐수를 처

[†] To whom correspondence should be addressed.
Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

리하는데 있어 가장 적합하다(Liang 등, 2013).

상대적으로 비용이 높지만 일반적인 활성탄 보다 더 높은 효율을 보이는 것으로 알려진 탄소나노튜브를 이용한 중금속 제거 연구들도 수행되어져 왔다 (Li 등, 2003; Tofighy 등, 2011). 추가적으로 이 방법은 저농도의 시안과 고농도의 시안 모두에 적용 가능하나 알칼리 상태와 염소 농도를 유지시키기 위해 주입되는 약품주입비용 뿐만 아니라 잔류 염소가 가지는 독성 및 유독성 부산물이 공정에서 발생될 뿐만 아니라 운전이 어렵다는 단점이 있다(Young 등, 1995; Parga 등, 2002). 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 부산물 생성이 적고 시안분해에 효과를 보인 (Duran 등, 2009) 것으로 알려져 있는 UV/H₂O₂ 공정을 처리법으로 선정하였다.

본 연구에서는 상대적으로 경제성이 높고 널리 이용되어지는 활성탄과 1991년 개발된 이래로 특수한 형태와 잠재적 이용가능성을 인정받아 다양한 분야에 이용되어지고 있는 다중층 탄소나노튜브를 이용하였다. 인공폐수 제거 실험과 UV-AOP를 이용하여 시안과 시안착화물을 제거한 후 추가적인 흡착 실험을 통해 산화 여부에 따른 흡착효율 평가를 진행하여 활성탄과 다중층 탄소나노튜브에 의한 니켈과 구리의 흡착 과정을 이해하였다. 또한 수중에 존재하는 중금속에 대한 처리효율을 상승시킬 뿐 아니라 흡착성능을 저해하는 난분해성 물질인 시안 착화물의 산화처리를 통해 안전하고 효율적인 시안포함 중금속 폐수의 처리법을 검토하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에서 사용한 분말 활성탄은 정수처리용 활성탄 (SGW-100, 신기화학), 탄소나노튜브는 다중층탄소나노튜브를 구입하였다 (CNT regular, 카본나노텍). 실험용 인공폐수 조제를 위해 1000 ppm의 시안, 니켈, 구리 분석용 표준용액과 인공폐수 pH 조절을 위한 염산 (HCl) 및 수산화나트륨 (NaOH) 은 모두 Kanto 에서 구입하였다 (Kanto, Japan). 흡착제 제거를 위해서 0.45 마이크로미터의 멤브레인 필터를 사용하였으며 (Millipore, USA), 증류수 제조를 위한 초순수 제조 장치는 Milli-Q system (Millipore, USA)를 이용하였다.

2.2 흡착제 분석

폐수 내 총 중금속 양을 측정하기 위하여 ICP-OES (Perkin Elmer optical emission spectrometer, optima 7300DV) 가 이용되었다. 기기의 운전 조건으로 Gas(Argon 99.9999%이상), Plasma(15L/min), Aux(0.2L/min), 온도(5,500~8,000K), 유량(1.5mL/min)으로 설정하였다. 시안 분석과 과산화수소 분석을 위해서는 분석키트가 이용되었다(HS-H₂O₂-L, HS-CN, Humas, Korea).

2.3 흡착실험

두 종류의 상용 흡착소재별 중금속 흡착량은 batch 실험으

로 평가하였다. 반응시간, 흡착제 주입량, pH 에 따른 영향을 확인하고 흡착효율을 확인하기 위해 키네틱 실험을 수행하였다. 모든 흡착실험은 다음과 같은 순서로 진행되었다: (1) 실험 용도에 맞는 중금속 인공 폐수를 제조한다(100 mg/L); (2) 인공폐수의 pH를 0.5N 의 HCl 혹은 NaOH 용액으로 제조한다(pH₀ = 2~7); (3) 흡착제 별로 주입량을 조절하여 팔콘 튜브에 옮겨 담고(0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g, 1.0 g, 1.2 g) 인공 폐수를 각 40 mL 씩 주입한다; (4) 인공 폐수를 주입한 튜브를 향한 가능한 shaker 에 넣은 뒤 20 rpm, 25 ° C 조건을 유지하고 정해진 시간별로 샘플링 한다 (4 hr ~ 48 hr); (5) 정해진 시간 이후 수집된 샘플들을 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 즉시 필터링 한 후 희석하여 ICP-OES 및 HS-CN kit 로 분석한다; (6) 초기 pH 는 pH 의 영향을 보기 위한 실험의 경우에만 조정하였고, 그 이외의 모든 실험에서 초기 pH 는 도금공정에서 발생하는 산성폐수 조건과 유사한 pH 2 로 설정하고 실험을 수행했다. 흡착된 금속 이온은 아래와 같이 계산된다:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (1)$$

q 는 각 흡착제에 흡착된 중금속의 양을 나타내며 (mg/g), C₀ 는 금속 이온의 초기농도 (mg/L), C_t 는 최종 반응 이후의 중금속 농도를 나타낸다 (mg/L). V 의 경우 초기 인공폐수의 부피를 나타내며 (L), m 은 각 흡착제별 주입량을 나타낸다 (g).

2.4 산화처리 실험

UV/H₂O₂ 산화 공정이 시안 및 시안착화물을 포함한 중금속 폐수 제거를 위한 전처리로 이용되어졌다. 제조된 인공 폐수의 경우 시안(CN)과 니켈(Ni), 구리(Cu) 표준 원액을 이용하여 제조되었으며, NaOH (0.5 N)을 이용해 pH를 7로 조정 한 뒤 실험을 진행하였다. 자외선 광원으로는 mercury UV lamp 가 3개 이용되어졌으며 (20 W, 254 nm, San-Kyo Electrics, Japan), 과산화수소는 Junsei Chemical (Japan)의 고순도 시약이 이용되어졌다. 실제 도금 폐수에서 발생하는 시안폐수와 비슷한 성상을 만들기 위해 시안, 니켈, 구리를 모두 이용하여 인공폐수를 제조했다. 석영관에 2 mg L⁻¹ 의 과산화수소를 포함하고 있는 80 mL 의 인공폐수를 주입한 뒤 헤드스페이스 없이 밀봉한 후 1.2 mW/cm² 의 세기로 2시간 동안 UV irradiation을 시행했으며, UV-C intensity 측정은 radiometer 를 이용해 이루어졌다(VLX-3W Radiometer 9811-50, Cole-Palmer, USA). UV irradiation 종료 직후 시료 40 mL 를 분취하여 1.2 g 의 흡착제를 주입하고 추가적인 흡착 반응을 4시간 동안 진행시켰다. 산화처리에 의한 흡착효율 변화를 확인하기 위해 UV-AOP 공정을 거치지 않은 인공폐수를 이용하여 같은 조건하에서 추가적인 흡착실험을 진행하였다. 중금속과 총시안의 분석 및 잔류 과산화수소 분석은 각각 ICP-OES 와 시안, 그리고 과산화수소 분석 키트를 이용하여 수행되어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착제별 특성

Fig. 1 에 흡착제별 물리화학적 특성과 표면 이미지를 제시해 두었다. 두 흡착제 중 MWCNT (a) 이 흡착에 유리한 open cell structure를 지니고 있었고, 공극 부피 역시 activated carbon 대비 150 % 이상 큰 것으로 확인되었다. Activated carbon (b) 의 경우 공극 부피는 MWCNT 에 비해 상대적으로 작으나, 550 % 이상 큰 표면적을 가지고 있었다.

Energy dispersive X-ray (EDAX) 패턴 확인 결과 역시 Fig. 1 에 제시해 두었다. MWCNT 와 activated carbon 모두 대부분의 성분이 탄소로 구성되어져 있었고, 마그네슘, 알루미늄, 철, 규소, 염소 등의 기타 원소들도 포함하고 있다는 것이 확인되었다. MWCNT 의 pH는 activated carbon 보다 높은 것으로 확인되었다. 반면에 Zeta potential은 activated carbon이 MWCNT보다 낮은 것으로 확인되었다.

Table 1. Characteristics of the adsorbents

Adsorbent	MWCNT	Activated carbon
Surface area (m ² /g)	184.9155	1028.1050
Pore volume (cm ³ /g)	0.8285	0.5516
pH	10.96	10.20
Zeta potential (mV)	-25.36±1.08	-38.26±2.83

3.2 반응시간 영향 및 반응속도

흡착제와 중금속 폐수 내 중금속의 반응시간은 오염물질 제거에 있어 중요한 요인 중 하나이다. Fig.2 에 시간에 따른 흡착제별 (MWCNT, Activated carbon) 니켈과 구리의 제거 효율을 나타내었다. MWCNT를 이용했을 경우 흡착평형에 도달하기 이전까지 흡착이 급격히 이루어진 후 12시간에 흡착평형에 도달한 뒤 100 %의 니켈이 제거된 반면, Activated carbon 의 경우 니켈의 제거는 거의 일어나지 않았다. 구리의 제거율을 확인한 결과, MWCNT는 48시간 반응 이후 91.4 %가 제거되어졌으나, Activated carbon 의 경우 니켈 제거와 같은 경향을 보이는 것을 확인했다.

Lagergren equation (pseudo-first order model)을 이용하여 MWCNT 와 activated carbon 의 반응상수를 산출하였다. MWCNT 의 경우에만 구리와 니켈의 제거에 대해 유사 1차 반응을 따랐으며, 산출된 결과는 Table 2와 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

K_1 (min⁻¹) 은 pseudo-first order adsorption rate coefficient 이고, q_e 와 q_t 는 흡착평형 농도와 시간별 흡착농도를 나타내며, 이에 따른 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Pseudo-first order rate constant and R² value for the adsorption of Ni and Cu by MWCNT

Heavy metals	k (min ⁻¹)	R ²
Nickel	6.7×10^{-3}	0.9629
Copper	0.8×10^{-3}	0.9249

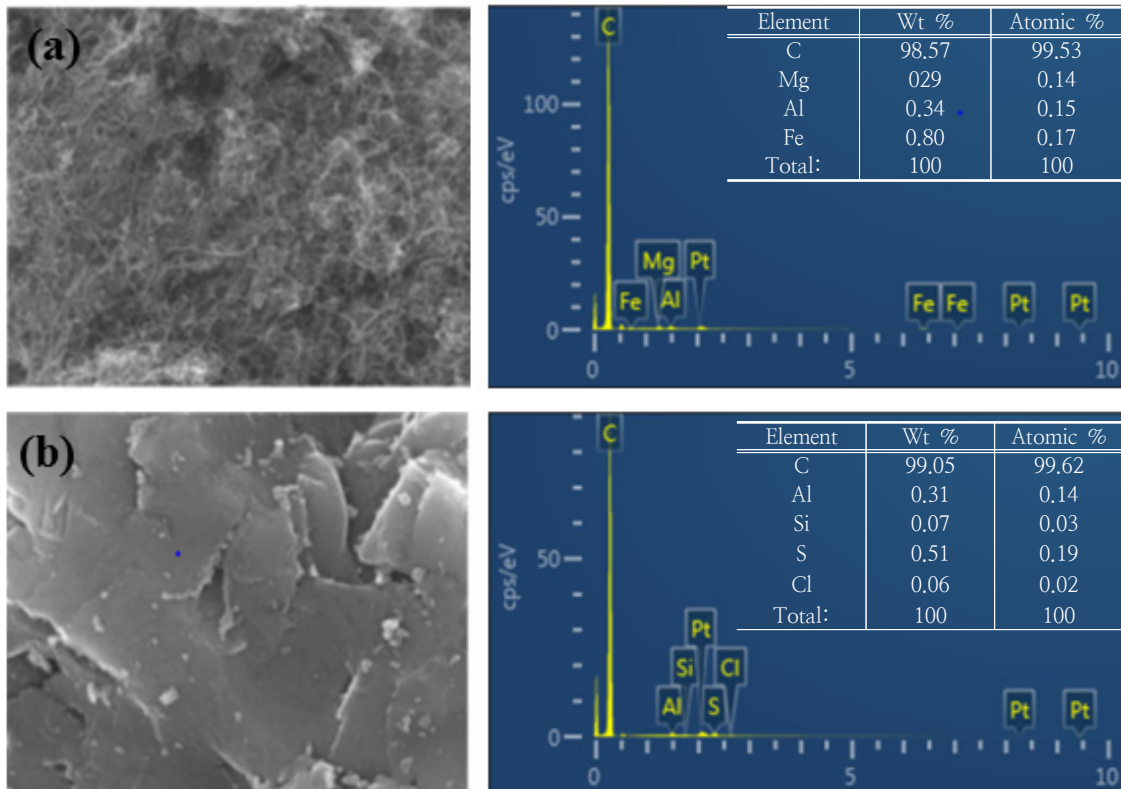


Fig. 1. Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray patterns of (a) MWCNT, and (b) activated carbon.

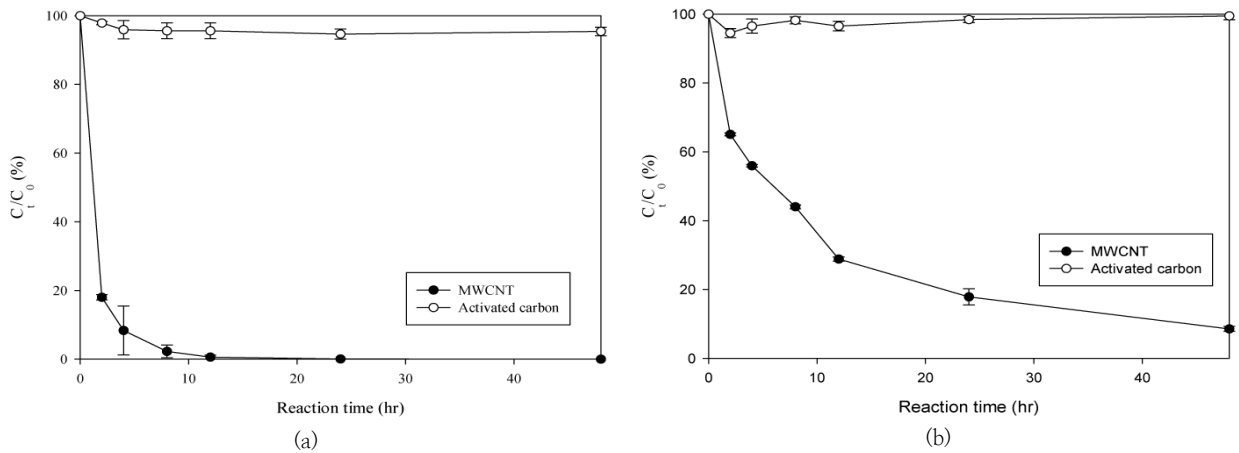


Fig. 2. Effect of contact time on the adsorption of Ni (a) and Cu (b) from aqueous solution by MWCNT and activated carbon (experimental conditions: $pH_0=2\pm 0.1$; Adsorbent dosage 1.2 g; 25 °C; 20 rpm; metal ion concentration = 100 mg/L; $n=2$)

3.3 pH 영향

반응초기 pH를 2로 설정했을 때, activated carbon 의 니켈, 구리 흡착은 거의 일어나지 않았고, MWCNT 만이 높은 중금속 흡착률을 보였다. 이는 반응 시간에 따른 인공폐수의 pH 변화인 것으로 판단된다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯, MWCNT를 주입할 경우 반응 종료 후 pH 가 activated carbon 보다 높게 상승한다. 산성 조건 하에서는 수소이온과의 경쟁 흡착과 금속 양이온과 흡착제 표면과의 전기적 반발

력으로 인해 흡착이 잘 되지 않으나, pH 가 증가할 경우 수소 이온과의 경쟁 흡착이 줄어들고 표면에서 발생하는 양전하 탈리와 pH_{pzc} 이상으로 pH 상승에 따른 표면 전하의 변경으로 인해 흡착제와의 전기적 반발력이 사라져 흡착 성능이 증가한다 (Lohani 등, 2008).

초기 pH가 7로 조정되었을 경우, 최종 pH 는 MWCNT 와 activated carbon 모두 pH 가 지속적으로 상승함에 따라 activated carbon 에 의해서도 니켈과 구리가 흡착되는 것을

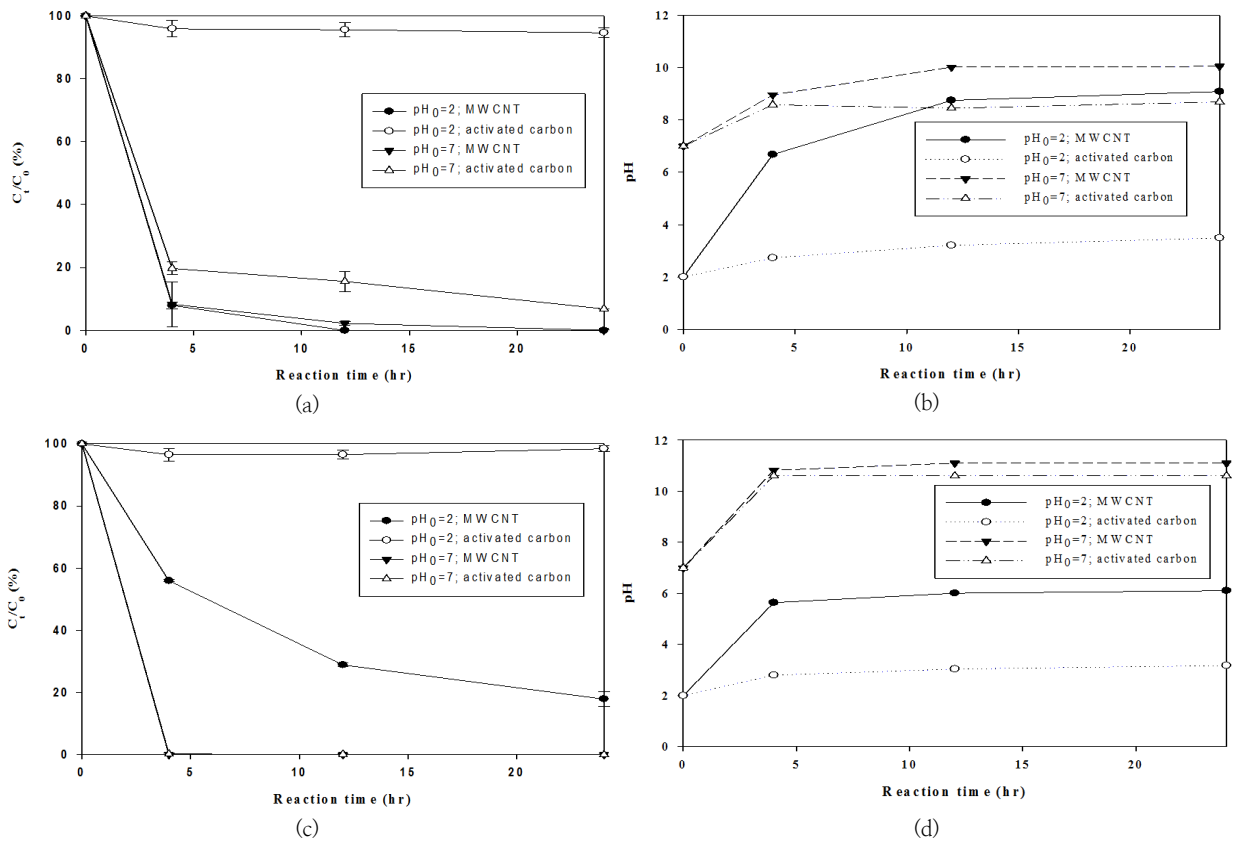


Fig. 3. Effect initial pH on the adsorption of heavy metals and pH evolution of Ni (a, c) and Cu (b, d) solutions (experimental conditions: $pH_0=2\pm 0.1, 7\pm 0.1$; Adsorbent dosage 1.2 g; 25 °C; 20 rpm; metal ion concentration = 100 mg/L; $n=2$)

Fig. 3에서 확인할 수 있었다. 이는 pH의 상승에 따른 수소의 온도의 경쟁 흡착 감소, 전기적 반발력의 감소뿐만 아니라 소수성 수산화물 생성으로 인한 영향으로도 볼 수 있다 (Salam et al., 2012). 비산재를 흡착제로 이용하여 니켈과 구리를 제거할 때 pH가 상승할수록 중금속 흡착률이 증가하는 경향을 보였으며 (Sočo 등, 2013), 탄소계 활성탄을 이용한 중금속 제거 (Bernard 등, 2013), 그리고 MWCNT를 이용할 경우 초기 pH를 7 이상으로 조정하였을 때 최적의 효율로 구리가 제거된다는 것이 보고되어졌다 (Salam 등, 2012).

3.4 흡착제 주입량 영향

흡착제에서 흡착자리의 접근성과 유용성은 흡착제 주입량으로 조절 가능하다(Wahi et al., 2009). 본 실험에서는 흡착 자리와 pH 중 어떤 요인이 흡착에 더 큰 영향을 주는지 확인하기 위하여 완충용액을 사용하지 않은 조건에서 흡착제 주입량을 조절하며 중금속 흡착실험을 수행하였다. 초기 pH를 2로 조정된 뒤 MWCNT와 activated carbon의 주입량별 니켈과 구리의 제거효율을 확인하였다. 그 결과, MWCNT에서 니켈과 구리의 흡착이 일어난 것을 확인할 수 있었다 (Fig.4). MWCNT의 주입량이 0.2, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g, 1.0 g, 1.2 g으로 점차 증가할수록 니켈과 구리의 단위 흡착량(mg/g) 각각 0.005, 0.017, 0.291, 1.492, 3.965, 4.800 그리고 0.028, 0.040, 0.123, 0.638, 2.042, 3.621로 확인되었다.

흡착제 주입량이 0.6 g 이하일 경우 니켈과 구리의 흡착율이 저조하였지만, 흡착제 주입량이 0.8 g에서 1.0 g으로 증가할 경우 흡착효율이 상당히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이는 주입량 상승에 의한 반응자리의 증가와 pH 증가로 인한 영향으로 해석된다. 타 연구에서도 흡착제 주입량이 증가할수록 반응자리의 증가로 흡착 효율이 증가하는 경향이 보고된 바 있다(Rengaraj 등, 2002; Salam 등, 2012). 그리고 Fig. 4 (b)와 (d)에서 최종 pH가 5.5 이상인 조건에서는 니켈과 구리의 제거가 다른 조건에 비해 높게 일어나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 흡착제 주입량 증가를 보다 인공폐수의 최종 pH 변화가 제거율에 더 큰 영향을 주는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 중금속 흡착에 있어서 주입량 증가에 의한 반응자리의 증가보다 최적 pH를 설정하는 것이 더 효율적인 것으로 판단된다.

3.5 고도산화처리와 흡착을 이용한 시안폐수 내 중금속 처리

중금속 폐수 내 시안이 포함될 경우, 시안 자체가 가지는 독성뿐만 아니라 시안 착화물이 형성되어 흡착 성능이 저하되는 문제점이 있으므로, 기존 공정에서는 알칼리 염소처리 이후 침전 혹은 응집을 통한 폐수 처리를 하나 잔류 염소나 독성을 지닌 염소계 부산물이 발생할 가능성이 있어 운전이 유의해야 한다.

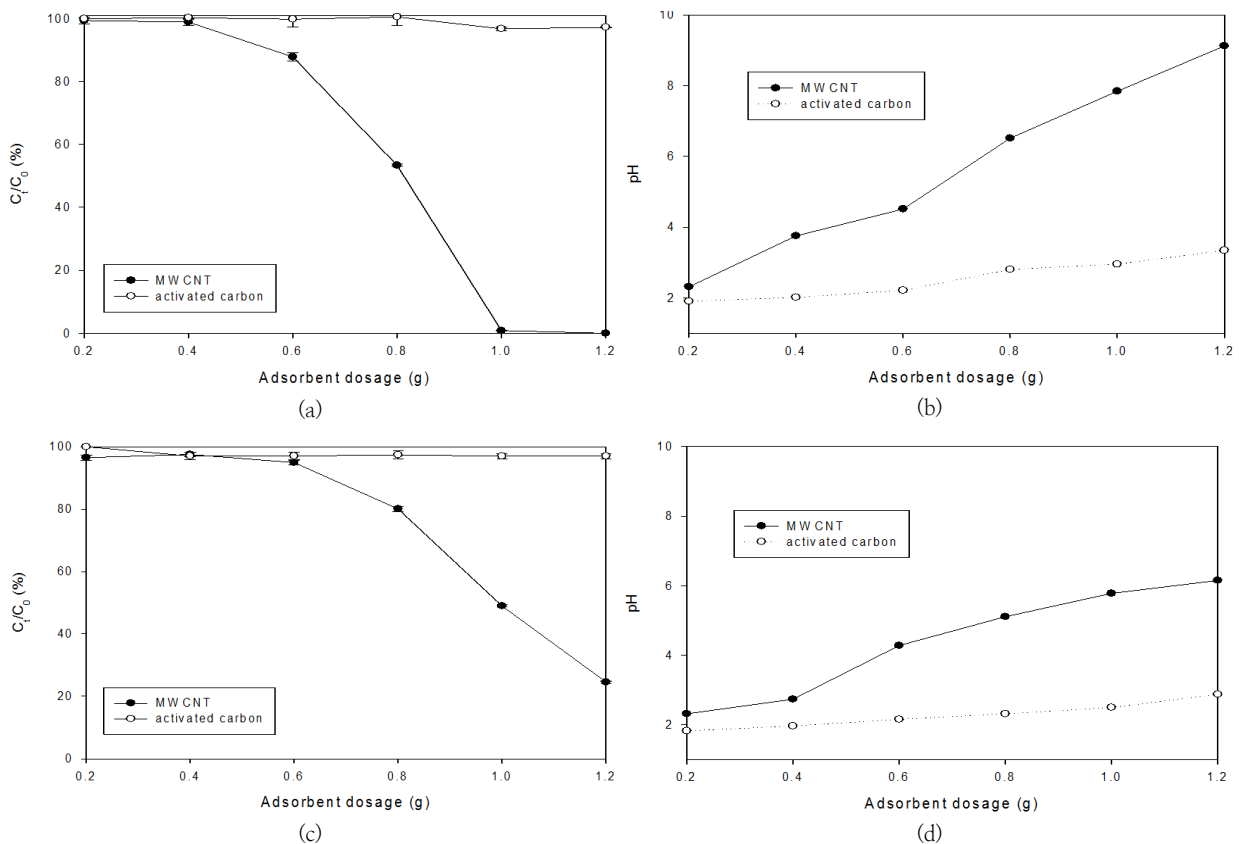


Fig. 4. Effect of adsorbent dosage on the adsorption and pH evolution of Ni (a, c) and Cu (b, d) solution by each adsorbent (experimental conditions: pH0=1.9±0.1, Adsorbent dosage 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g, 1.0 g, 1.2 g; 25 °C; 20 rpm; metal ion concentration = 100 mg/L; n=2)

이러한 단점을 보완하기 위해 최근 AOP를 이용한 시안함유 폐수 제거에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 그 중에서도 부산물 발생이 가장 적고 운전이 용이하며, 시안계 폐수 처리에 효율적인 것으로 알려진 UV/H₂O₂ 공정을 선정하였다. 선정된 산화공정을 이용하여 2시간 동안 인공폐수를 처리한 결과, 초기 2.4 mg/L 였던 총 시안은 100% 제거되었으며, 흡착에 추가적인 영향을 줄 수 있는 과산화수소도 반응 종료 후 검출되지 않았다. 반응 종료 이후 최종 pH는 12.3으로 나타났으며, 초기 pH와 비교해 대폭 상승한 것을 확인할 수 있었으며, 시안착화합물은 pH가 높을수록 처리율이 높아지기 때문에 (Aksu et al., 1999) 산화 과정 및 흡착제 주입에 따른 pH 상승이 제거효율 상승에 긍정적인 영향을 준 것으로 보인다. 전처리 여부에 따른 MWCNT와 니켈, 구리의 흡착률은 Fig. 5에 제시해 두었다. UV/H₂O₂ 공정을 이용할 경우 두 중금속 모두 흡착효율이 소폭 상승하는 것으로 나타났다. 니켈의 경우 산화 이후 MWCNT에 의한 흡착률이 3.3% 증가했으며, 구리 역시 산화 이후 MWCNT에 의한 흡착률이 3.68% 증가한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 음전하를 띠는 시안 착화합물의 제거에 의한 흡착제 표면과의 반발력 감소 (Lee 등, 2016) 및 잔류 시안 제거에 의한 것으로 판단된다. 이와 유사한 결과는 도금폐수 내 시안의 알칼리 염소산화 이후 니켈 흡착량의 증가를 보고한 Jeon 등 (2001)과 UV/H₂O₂ 공정 이후 니켈과 구리의 흡착량 증가를 보고한 Lee 등 (2016)에서 찾아볼 수 있었다.

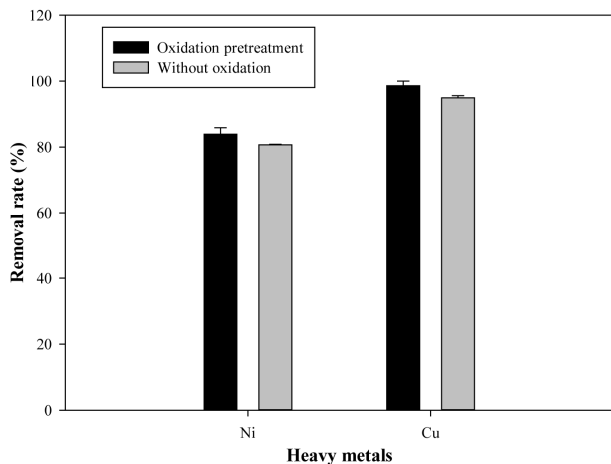


Fig. 5. Effect of UV/H₂O₂ pretreatment on the removal of Ni and Cu from synthesized waste water (experimental conditions: pH=7.0±0.1; 25 °C; 20 rpm; [H₂O₂]₀: 1.9 mg/L; [CN]₀ = 2.4 mg/L; [Ni]₀ = 132 mg/L; [Cu]₀ = 148 mg/L; UV-C intensity: 1.2 mW/cm²; 2hr; n=2)

4. 결 론

인공 폐수를 이용한 니켈과 구리의 흡착실험은 MWCNT와 activated carbon으로 수행되어졌다. 초기 pH가 2일 때 최종 반응 이후에도 pH가 상대적으로 낮은 activated carbon의 중금속 처리효율은 MWCNT보다 현저히 낮은 것으로 확

인 되어졌으며, MWCNT는 반응 시간이 길어질수록 pH가 증가하여 흡착률이 높아지는 것으로 확인되었다. 초기 pH를 중성으로 조정할 경우 MWCNT와 activated carbon의 제거 효율이 급격히 증가했으며 흡착평형 도달시간도 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 초기 pH를 산성으로 조정 후 흡착제 주입량을 증가시킬수록 흡착제 증가량과 pH 상승량은 서로 비례하는 것이 확인되었으며 이는 흡착제양 증가에 따른 반응자리의 증가뿐만 아니라, pH 변화에 따른 수소이온과의 경쟁흡착 감소와 금속이온 및 흡착제 표면간의 전기적 반발력 감소도 영향을 준 것으로 판단된다. 시안 및 시안착화합물에 의한 흡착효율 영향을 확인하기 위해 산화실험을 수행한 결과, UV/H₂O₂ 공정을 이용할 경우 MWCNT에 의한 니켈과 구리의 제거율이 소폭 상승하는 것을 확인함에 따라 시안을 포함한 중금속 폐수의 흡착효율 상승을 위해서는 산화공정이 동반되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2016년 산학연협력 기술개발사업(No. C0396175)의 연구수행과 2017년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비지원에 의하여 수행된 결과물임을 밝힙니다.

References

- Abou-Elala, S. I., Ibrahim, H. S., Abou-Taleb, E. (2008). Heavy metal removal and cyanide destruction in the metal plating industry: An integrated approach from Egypt. *The Environmentalist*, 28(3), pp. 223-229. [<https://doi.org/10.1007/s10669-007-9132-6>]
- Aksu, Z., Calik, A. (1999). Adsorption of iron (III)-cyanide complex ions to granular activated carbon. *J. of Envi. Sci. & Health Part A*, 34(10), pp. 2087-2103. [<https://doi.org/10.1080/10934529909376949>]
- Amarasinghe, B. M. W. P. K., Williams, R. A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering J.*, 132(1), pp. 299-309. [<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.016>]
- Barros, F. C., Sousa, F. W., Cavalcante, R. M., Carvalho, T. V., Dias, F. S., Queiroz, D. C., Nascimento, R. F. (2008). Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads. *Clean - Soil, Air, Wat.*, 36(3), pp. 292-298. [<https://doi.org/10.1002/clen.200700004>]
- Bernard, E., Jimoh, A., Odigire, J. O. (2013). Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell. *Res. J. of Chem. Sci.*, 3(8), pp. 3-9. [ISSN 2231-606X]
- Chung, S., Kim, S., Kim, J. O., Chung, J. (2014). Feasibility

- of Combining Reverse Osmosis–Ferrite Process for Reclamation of Metal Plating Wastewater and Recovery of Heavy Metals. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 53(39), pp. 15192–15199. [<https://doi.org/10.1021/ie502421b>]
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in col. and inter. sci.*, 93(1), pp. 135–224. [[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)]
- Durán, A., Monteagudo, J. M., Sanmartín, I., García-Peña, F., Coca, P. (2009). Treatment of IGCC power station effluents by physico-chemical and advanced oxidation processes. *J. of envi. manag.*, 90(3), pp. 1370–1376. [<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.08.002>]
- Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from waste waters: a review. *J. of envi. manag.*, 92(3), pp. 407–418. [<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>]
- Jeon, C., Park, J. Y., Yoo, Y. J. (2001). Removal of heavy metals in plating wastewater using carboxylated alginic acid. *Kor. J. Chem. Eng.*, 18(6), pp. 955–960. [Korean Literature][<https://doi.org/10.1007/BF02705625>]
- Li, Y. H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wei, B. (2003). Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41(14), pp. 2787–2792. [[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00392-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00392-0)]
- Li, Y., Zeng, X., Liu, Y., Yan, S., Hu, Z., Ni, Y. (2003). Study on the treatment of copper–electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. *Sep. Puri. Tech.*, 31(1), pp. 91–95. [[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00162-4)]
- Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L., Sun, Y. (2013). Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Col. and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 433, pp. 122–131. [<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.006>]
- Lohani, M. B., Singh, A., Rupainwar, D. C., Dhar, D. N. (2008). Studies on efficiency of guava (*Psidium guajava*) bark as bioadsorbent for removal of Hg (II) from aqueous solutions. *J. of Haz. mat.*, 159(2), pp. 626–629. [<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.072>]
- Malamis, S., Katsou, E., Kosanovic, T., Haralambous, K. J. (2012). Combined adsorption and ultrafiltration processes employed for the removal of pollutants from metal plating wastewater. *Sep. Sci. Tech.*, 47(7), pp. 983–996. [<https://doi.org/10.1080/01496395.2011.645983>]
- Nadakavukaren, A., 2011, Our global environment: A health perspective. *Waveland Press*. [ISBN–13:978–1577666868]
- Rao, M. M., Ramesh, A., Rao, G. P. C., Sesaiah, K. (2006). Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *J. of Haz. mat.*, 129(1), pp. 123–129. [<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.018>]
- Rengaraj, S., Moon, S. H. (2002). Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Wat. Res.*, 36(7), pp. 1783–1793. [[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00380-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00380-3)]
- Ritchie, S. M. C., Bhattacharyya, D. (2002). Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation. *J. of Haz. mat.*, 92(1), pp. 21–32. [[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00370-3)]
- Salam, M. A., Al-Zhrani, G., Kosa, S. A. (2012). Simultaneous removal of copper (II), lead (II), zinc (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes. *Comptes Rendus Chimie*, 15(5), pp. 398–408. [<https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.01.013>]
- Sočo, E., Kalemekiewicz, J. (2013). Adsorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *J. of Env. Chem. Eng.*, 1(3), pp. 581–588. [<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.029>]
- Tofighy, M. A., Mohammadi, T. (2011). Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *J. of Haz. Mat.*, 185(1), pp. 140–147. [<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.008>]
- Tünay, O., Kabdaşlı, N. I. (1994). Hydroxide precipitation of complexed metals. *Wat. Res.*, 28(10), pp. 2117–2124. [[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90022-1)]
- Wahi, R., Ngaini, Z., Jok, V. U. (2009). Removal of mercury, lead and copper from aqueous solution by activated carbon of palm oil empty fruit bunch. *World Applied Sci. J.*, 5, pp. 84–91. [ISSN 1818–4952]
- Young, C. A., Jordan, T. S. (1995). Cyanide remediation: current and past technologies. In Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research (pp. 104–129), Kansas State University: Manhattan, KS.