

수용액으로부터 핏치계 활성탄소섬유에 의한 Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 이온의 흡착

심재운 · 이상문 · 유승곤[†]

충남대학교 화학공학과
(1997년 7월 1일 접수, 1997년 11월 14일 채택)

Adsorption of Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} Ions on Pitch-Based ACF from Aqueous Solution

Jae Woon Shim, Sang Moon Lee and Seung Kon Ryu[†]

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Kungdong 220, Yuseung, Taejeon, Korea
(Received 1 July 1997; accepted 14 November 1997)

요 약

활성탄소섬유를 이용하여 25 °C, 240 rpm, 24 hr의 조건에서 pH에 따른 크롬(VI), 구리(II), 니켈(II) 혼합물의 흡착 특성을 조사하였다. 크롬(VI)은 구리(II), 니켈(II)이 존재하여도 단일 성분일 때의 흡착 특성을 보여주었으나, 흡착량은 다른 두 금속 이온의 영향으로 감소하였다. pH 7 이하의 범위에서 구리(II)와 니켈(II)은 양으로 하전된 이온 상태로 흡착제에 흡착되었으며, pH 3을 중심으로 낮은 pH에서는 크롬(VI)이, 높은 pH에서는 구리(II), 니켈(II)의 흡착이 우세하였다. 크롬(VI), 구리(II), 니켈(II)의 혼합용액이 최대 흡착량을 보인 곳은 pH 4-5 범위였다.

Abstract—The adsorption characteristics of Cr(VI) , Cu(II) and Ni(II) ions on ACF are investigated from aqueous solutions of various pHs at 25 °C, 240 rpm and 24 hr. The adsorption of Cr(VI) on ACF in mixture with Cu(II) and Ni(II) shows the same trend as that in single component, while its amount of adsorption is decreased. Distribution diagrams of metal species indicate that Cu(II) and Ni(II) are positively charged inos below pH 7, and at pH<3 only Cr(VI) is adsorbed, whereas at pH>3 Cu(II) and Ni(II) are main metal species adsorbed. It is in the pH 4-5 where the total amount of adsorption of metal ions shows the largest value.

Key words: Adsorption, ACF, Chromium, Copper, Nickel, Fixed Bed

1. 서 론

합금, 은 정련, 배터리 제조 등의 산업에서 배출되는 산업폐수 속에 포함된 중금속 이온들을 효과적으로 제거하려는 연구가 다방면으로 수행되고 있다. 이들 중금속 이온들을 제거하기 위한 방법들로는 석회수 혹은 소다 등을 이용한 화학적 침전, 응집, 이온교환, 전기화학적 처리, 용매추출, 역삼투, 생물학적 처리 등이 있다. 이 방법들은 슬러지나 콜로이드 입자를 포함한 용액을 다루므로 고체 표면에서의 이온의 흡착/침전이 관계된다. 그러나, 기존의 활성탄은 유기물 흡착에 우수하지만, 일반적으로 무기화합물, 특히 중금속의 흡착능이 낮아서 착화제를 첨가하는 등의 방법을 이용해 금속 이온의 제거율을 향상시키고 있는 것으로 알려져 있다[1-3]. 따라서, 다양한 흡착제, 즉 실리카겔, 석영 혹은 수화된 금속 산화물 등을 이용한 금속 이온의 흡착과 더불어 더 경제적이고 유용한 물질로부터 활성탄을 개발하려는 연구들이 수행되고 있다[4-6]. 근래 아크릴, 페놀, 핏치 등을 전구 물질로 하여 제조된 탄소섬유를 활성화하여 만든 활성탄소섬유가 새로

운 흡착제로서 연구되고 있는데, 활성탄소섬유는 활성탄소와 그 제조 공정이 유사하나 활성탄소에 비해 큰 비표면적을 갖고 주로 미세공으로 이루어져 있다는 장점이 있다[7]. Ryu 등[8]은 활성탄소섬유(activated carbon fiber)를 이용한 크롬 6가 이온의 흡착을 연구한 결과 흡착능이 우수한 것으로 보고한 바 있다. 기존의 활성탄소를 이용한 다성분 중금속 이온의 흡착 결과들은 혼합 용액 속에 존재하는 각 이온들이 수용액에서 금속 수화물을 형성하므로, 흡착이 용액의 pH 등에 크게 영향을 받으며 각 성분의 경쟁 흡착으로 인해 정확한 흡착 등온곡선을 결정하기 어렵기 때문에 연속흐름공정으로의 적용이 어렵다는 것을 보여주었다. 본 실험의 목적은 Cr(VI) , Cu(II) , Ni(II) 이온이 혼합된 수용액에서의 활성탄소섬유의 흡착특성을 조사하는데 있으며, 이는 산업폐수 혹은 식수로부터 유해 금속이온들을 제거하는데 활성탄소섬유가 흡착제로서 유용한가를 평가할 수 있을 것이다.

2. 실험재료 및 방법

각 단계의 실험에 사용한 흡착제는 핏치계 탄소섬유를 900 °C 이상의 고온에서 수증기로 활성화하여 제조한 상업용 활성탄소섬유

[†]E-mail : skryu@hanbat.chungnam.ac.kr

(AD'ALL Co., JAPAN, 이하 ACF)이고, 흡착능을 비교하기 위해 사용된 활성탄소는 Calgon에서 제공된 액상흡착용 Filtrasorb 400(12×40 mesh, 이하 AC-F400)이다. 이들의 비표면적과 기공구조 특성은 Autosorb-1(Quantachrome, U.S.A)을 사용해 77 K에서 N_2 흡착을 통해 구하였다. 활성탄소와 활성탄소섬유는 흡착시 불순물의 영향을 감소시키기 위해 100 °C 이상의 증류수에서 끓인 후, 2차 증류수로 세척하여 진공, 80 °C에서 약 하루 동안 건조시켰다. 중금속 혼합용액은 Merck에서 제공된 순도 99.5%의 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 2차 증류수에 넣어 질소를 불어넣으면서 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 의 농도로 준비하였다. 이렇게 준비한 모의 용액의 pH는 희석된 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH로 조절하였다.

2-1. 회분식 연구

0.05 g의 건조된 흡착제를 삼각 플라스크에 넣은 후 100 ml의 모의 다성분 중금속 용액을 가하고 용액의 증발을 방지하기 위해 파라핀 랩으로 상부를 봉하였다. 흡착 실험은 25 ± 1 °C의 온도에서 교반하면서 24시간 동안 수행하였다. 흡착이 끝난 용액은 필터를 이용하여 여과하였으며, 여과지에 의한 오차를 줄이기 위해 처음 여과액은 버리고, 여과지에 충분히 흡착을 시킨 후의 용액을 취하였다. 여과지를 통과한 상층액을 취하여 원소분석기(Hewlett Packard, model 3208 HPSF)를 이용하여 각각의 농도를 측정하였다.

2-2. 연속식 연구

활성탄소섬유는 5 cm 길이로 잘라 유리칼럼에 충전하였다. 충전량은 약 1.2-9.8 g로 하였고 충전 후에는 충전물의 밀도 변화와 유실을 방지하기 위해 칼럼 상부를 봉하였다. 유리 칼럼(내경 1 cm, 높이 10 cm)은 내경 3 cm의 이중 자켓으로 둘러싸여 있으며, 외부에 탭을 내어 항온조에 연결하였다. 또한 칼럼에서의 편류 효과(channeling)를 감소시키기 위해 모의 용액을 하부에서 상부로 1-3.4 ml/min의 유속으로 흘려보냈다. 또한 칼럼을 통과한 유출액의 종말 pH도 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

77 K에서의 N_2 흡착을 통해 측정한 활성탄소섬유와 활성탄소의 구조적 특성을 Table 1에 요약하였다. 흡착등온곡선(isotherm)으로부터 계산된 미세공의 특성 값들은 t-method[9]에 의해 계산된 것들이다. 활성탄소섬유의 미세공의 총 체적이 전체 기공의 88-95%로 61%인 활성탄소(AC-F400)에 비해 크며, 평균 기공반경의 크기로 보아 활성탄소섬유(ACF-10, 20)의 표면에는 주로 미세공들만이 존재함을 알 수 있다. 두 시료의 질소 흡착에 의한 등온곡선은 BDDT[10]의 분류에 따라 활성탄소섬유가 type I을, 활성탄소는 type IV의 흡착등온선을 각각 보여주었다. 특히, 활성탄소는 중기공(mesopore) 혹은 대기공(macropore)이 발달하므로써 나타나는 특성인 이력현상(hysteresis)을 보여주었는데, 이를 역으로 해석하면 활성탄소섬유가 균일한 미세기공과 큰 비표면적을 갖기 때문에 활성탄소보다 중금속 이온에 대한 흡착 용량이 더 클 것으로 기대할 수 있다.

Table 1. Textural characteristics of ACF and AC

	ACF-10	ACF-20	AC-F400
BET surface area(m^2/g)	1210	2100	1050
Average pore radius(\AA)	8.2	10.1	12.1
Total pore volume(ml/g)	0.5	1.07	0.61
Micropore volume(ml/g)	0.44	1.02	0.37
Micropore area(m^2/g)	1170	2020	875

Fig. 1은 크롬(VI), 구리(II), 니켈(II)의 3성분 혼합물의 농도가 각각 1 mM일 때 용액의 pH에 대한 활성탄소섬유(ACF-20)의 흡착능 실험 결과이다. 일반적으로 수용액에서의 흡착질의 흡착은 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델이 더 잘 맞는 것으로 알려져 있으나[13], 금속 이온과 같은 무기물의 흡착은 위의 고전적 상관식들이 가정한 물리적 의미의 흡착을 벗어나기 때문에 열역학적으로 볼 때 물리흡착(physorption)도, 화학흡착(chemisorption)도 아닌 흡착(specific adsorption)으로 분류되고 있다. 이는 수용액 중에 존재하는 금속이온의 흡착이 유기물 흡착과 달리 흡착제 표면과 금속이온간에 금속이온의 산화-환원(redox) 반응과 같은 전기화학적 상호작용이 주로 관계되기 때문이다[8, 13]. 따라서, 활성탄소를 이용하여 수용액으로부터 아연을 흡착시킨 연구 결과들[11-15]은 pH 2-4의 좁은 영역에서 흡착량이 급격히 증가하였음을 관찰하였고, 이러한 현상이 흡착제의 등전점(point of zero charge, isoelectric point, PZC)에 관계된다고 보고하였다. 즉, 활성탄소의 경우 등전점을 중심으로 낮은 pH에서는 흡착제 표면이 양의 전하를 띄게 되며, 반대로 높은 pH에서는 음의 전하를 띄게 된다.

Fig. 1의 결과는 이러한 결과를 잘 보여주고 있다. Frumkin[16]의 연구에 의하면 크롬(VI) 이온은 pH 1 이상의 전 범위에서 걸쳐 음전하를 띄게 되므로 등전점 이하의 pH 범위에서 양전하를 띄는 흡착제 표면과 정전기적 인력이 강하게 작용할 것으로 판단된다. 따라서, ACF-20의 등전점은 크롬(VI)의 흡착량이 최대인 pH 3-4 범위에 존재할 것으로 추정해 볼 수 있는데, 이것은 Jung[17]의 실제 제타포텐셜(zeta-potential)에 의한 측정값인 pH 3과도 잘 일치하고 있다. 반면, 니켈(II)과 구리(II) 이온은 pH가 증가할수록 흡착량이 증가하고, 등전점 근처의 pH에서 급격한 흡착량의 증가를 보여주고 있다. 이러한 결과는 니켈(II), 구리(II) 이온이 크롬(VI)과는 반대로 낮은 pH 범위에서 양의 전하를 갖는 상태로 존재하기 때문이라 생각된다. 또한, 수용액에서의 금속이온의 흡착은 금속이온과 배위자(ligand) 사이의 착이온 형성반응에도 관련된 것이라 예측된다. 본 연구에 사용된 중금속(M^{2+})에 배위자(OH^-)가 차례로 배위할 때의 착물 생성은 pH 전 범위에 대해 다음과 같이 이론적으로 구할 수 있다[18].

$$\text{M} = [\text{M}^{2+}] + [\text{M}(\text{OH})^+] + [\text{M}(\text{OH})_2] + [\text{M}(\text{OH})_3] + [\text{M}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (1)$$

착이온 각각의 분포계수는 다음과 같이 쓸 수 있으며,

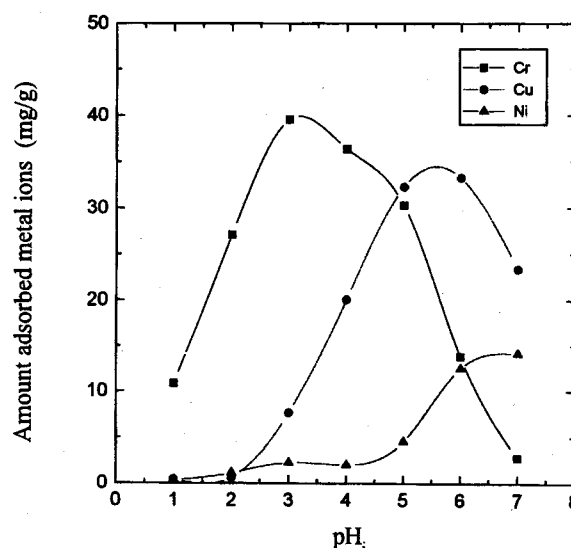


Fig. 1. Adsorption of metal species on ACF-20 from aqueous solution at 25 °C, 240 rpm, 24 hr, Cr=1 mM, Cu=1 mM, Ni=1 mM.

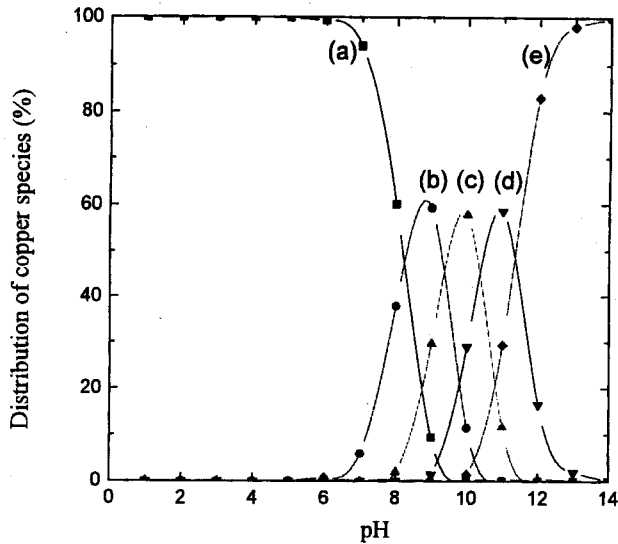


Fig. 2. Distribution diagram of copper species in aqueous solution at 1 mM.

- (a) Cu^{2+} (b) $\text{Cu}(\text{OH})^+$ (c) $\text{Cu}(\text{OH})$
 (d) $\text{Cu}(\text{OH})^-$ (e) $\text{Cu}(\text{OH})_2^{2-}$

$$\alpha_{M(\text{OH})} = \frac{M'}{M} = 1 + \frac{[\text{M}(\text{OH})]}{[\text{M}]} + \frac{[\text{M}(\text{OH})_2]}{[\text{M}]} + \dots$$

$$= \frac{M'}{M} = 1 + 10^{(\text{pH} + \log \beta_1)} + 10^{(2\text{pH} + \log \beta_2)} + \dots \quad (2)$$

여기서, M' 는 금속이온의 총 농도, M 은 free metal ion의 농도, β 는 안정화상수로 문헌[12]의 값을 취하였으며, 계산 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 계산결과와 비교해 볼 때, 본 실험에서 선택한 pH의 범위에서는 구리(II), 니켈(II)이 모두 양의 전하를 갖는 이온 형태로 흡착체에 흡착된다고 할 수 있다. 그러나 $\text{M}(\text{OH})_2$ 의 착물은 안정한 상태로 금속의 침전을 유도하게 된다. Kragten[18]은 용액의 pH와 몰농도에 따른 중금속 이온들의 침전 영역을 이론식을 통해 구하였으며, 구리(II)와 니켈(II)의 경우 1 mM의 농도일 때 pH 7-8에서 침전이 일어난다고 하였다. 따라서, pH 7 이상의 영역에서는 침전이

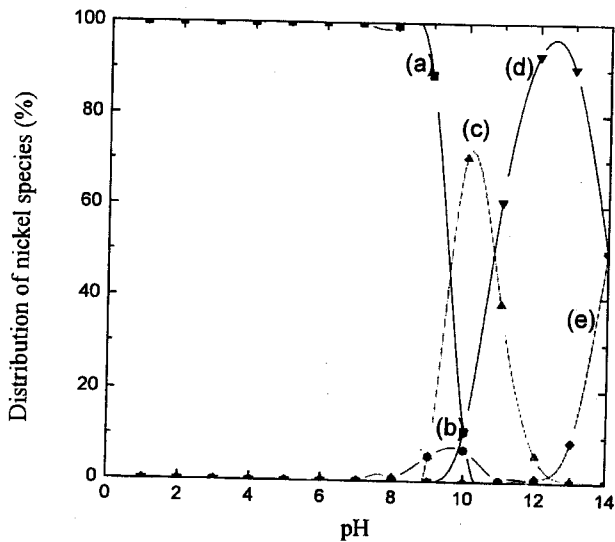


Fig. 3. Distribution diagram of nickel species in aqueous solution at 1 mM.

- (a) Ni^{2+} (b) $\text{Ni}(\text{OH})^+$ (c) $\text{Ni}(\text{OH})$
 (d) $\text{Ni}(\text{OH})^-$ (e) $\text{Ni}(\text{OH})_2^{2-}$

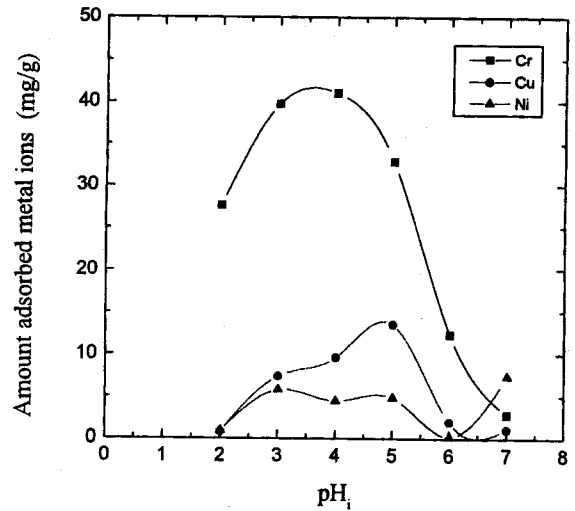


Fig. 4. Adsorption of metal species on ACF-20 from aqueous solution at 25 °C, 240 rpm, 24 hr, Cr=1 mM, Cu=1.5 mM, Ni=2 mM.

주 반응일 것이므로, 금속 침전물이 흡착체의 기공을 막음으로써 흡착을 방해하여 흡착능을 감소시키는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 4는 금속 이온의 농도를 달리 했을 때의 결과로, 니켈(II)의 흡착량은 증가하였으나 구리(II)의 흡착량이 크게 감소함으로서 두 이온의 농도가 높을수록 흡착에 불리하였다. 그리고, 각 이온의 농도가 같을 때의 결과인 Fig. 1과 비교하여 볼 때 더 낮은 pH에서 최대 흡착량을 보여주고 있다. 수용액에서의 금속이온과 배위자 사이의 착이온 형성 반응은 금속이온의 총 농도와 pH에 의존하게 된다. 따라서, 농도가 증가하게 되면 다핵화합물(polynuclear complex)이나, 화학적으로 안정한 $\text{M}(\text{OH})_2$ 의 착이온을 형성하게 될 확률이 높아지게 된다[18]. 따라서, Fig. 4에서와 같이 구리(II)와 니켈(II)의 흡착량이 감소하였다고 생각된다.

Fig. 5는 금속이온들이 흡착체의 비표면적에 영향을 받는가를 조사하기 위해 ACF-10으로 흡착을 수행한 결과이다. 또한, ACF와 비교하기 위해 AC에 대한 흡착 결과도 Fig. 6에 나타내었다. pH에 따른 금속이온의 흡착 경향은 모두 ACF-20과 유사하나 구리(II), 니켈(II) 이온의 흡착량에 차이가 있음을 볼 수 있다. 앞서 각 이온의 흡착이 금속의 착이온 형태와 흡착체의 표면 화학적 성질에 크게 영향을

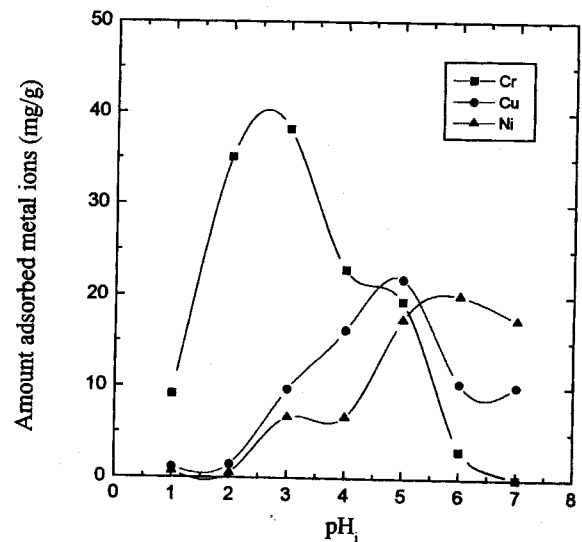


Fig. 5. Adsorption of metal species on ACF-10 from aqueous solution at 25 °C, 240 rpm, 24 hr, Cr=1 mM, Cu=1 mM, Ni=1 mM.

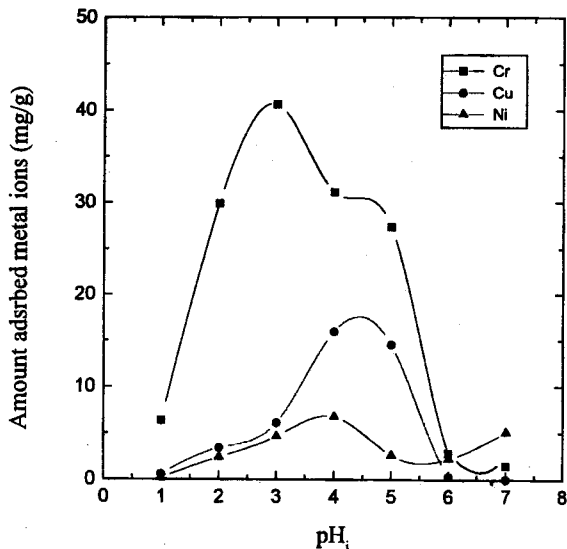


Fig. 6. Adsorption of metal species on AC-F400 from aqueous solution at 25 °C, 240 rpm, 24 hr, Cr=1 mM, Cu=1 mM, Ni=1 mM.

받는 것으로 나타났기 때문에 각 이온의 흡착 경향만으로는 비표면적의 영향을 판단할 수 없다. 따라서, 각 pH에 대한 크롬(VI), 구리(II), 니켈(II) 이온 각각의 흡착량을 합하여 Fig. 7에 요약하였다. 그림에서 알 수 있듯이 pH 3을 기준으로 흡착제 표면과 금속이온들과의 흡착관계를 잘 보여주고 있다. 즉, pH 3 이하에서는 비표면적의 크기에 무관하지만, 그 이상에서는 반대의 현상을 보여주고 있다. 이것은 pH 3의 등전점을 기준으로 흡착제 표면이 낮은 pH에서는 양의 전하를, 높은 pH에서는 음의 전하를 띠는 것을 증명하는 것이라 할 수 있다. 크롬(VI)의 경우 pH 1 이상의 전 범위에 걸쳐 음전하를 띄고 [19], 구리(II), 니켈(II)은 양전하를 갖기 때문에 낮은 pH에서는 크롬(VI)의 흡착이, 높은 pH에서는 구리(II)와 니켈(II)의 흡착이 지배적일 것이다. 또한, 기공이 발달할수록 흡착제의 비표면적이 증가하므로 낮은 pH에서 비표면적의 영향이 적다는 것은 크롬(VI) 이온이 흡착제의 기공으로 침투하지 못하고 흡착제의 외부 표면에만 흡착되기 때문이라고 할 수 있으며, 그 반대로 구리(II)와 니켈(II)은 높은 pH에서 흡착제 내부기공으로 침투가 용이하다고 생각된다.

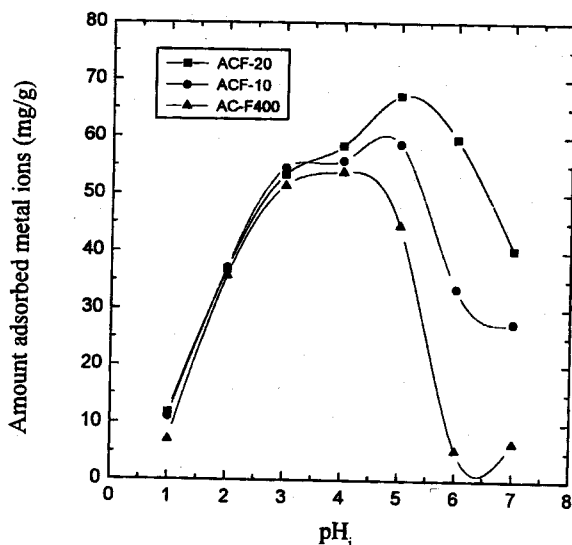


Fig. 7. Total amount of metal ions adsorption from aqueous solution of 1 mM concentration, 25 °C, 240 rpm, 24 hr.

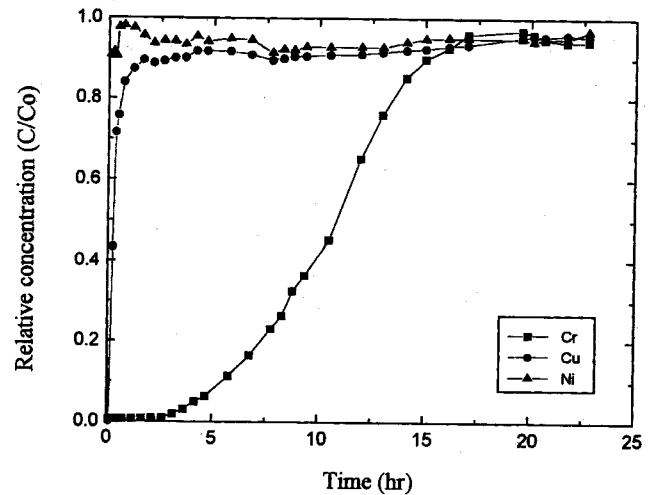


Fig. 8. Breakthrough curves of metal species through ACF-20 packed column, flow rate=3.4 ml/min, pH=3.0, Cr=1 mM, Cu=1 mM, Ni=1 mM.

Fig. 8은 pH 3에서의 고정층 흡착실험결과를 나타낸 것이다. 흡착제의 흡착속도는 칼럼내에서 형성되는 농도구배의 기울기로 나타나며, 이 기울기는 흡착제 입자에서의 물질전달 저항과 흡착제-흡착질 간의 상호작용 등에 의해 서로 다르게 나타난다. 일반적으로 칼럼내에서의 농도구배는 흡착등온곡선의 모양에 의해 좌우되며, 만약 흡착등온곡선이 favorable하다면 평형곡선의 압축효과에 의해 칼럼을 통과하면서 일정한 모양을 갖게 된다. 크롬(VI)의 경우 파곡곡선이 완전 발달된 모양을 나타내었는데, 이는 pH 3에서는 크롬(VI)이 가장 흡착친화도가 크기 때문에 생긴 결과라 생각된다. 반면, 구리(II), 니켈(II)은 흡착 초기부터 상대적으로 높은 농도의 유출을 보이고 있는데, 이는 회분실험에서 가장하였던 흡착제 표면과 금속 이온 사이의 전기화학적 성질이 흡착을 주도하고 있음을 재확인시킨 것이라 할 수 있다. 일반적으로 다성분계의 고정층 흡착에서는 흡착친화도에 의해 "농도초과" 현상이 나타나는데, Fig. 8에서는 크롬(VI)의 1시간내의 짧은 시간에 니켈(II)이 이러한 현상을 보이고 있을 뿐이다. 이것은 회분흡착 결과에 나타난 것처럼 pH 3에서는 크롬(VI)의 흡착이 지배적이어서 단일성분 흡착에 가까운 경향을 보여주기 때문이라 생각된다. 그러나, 구리(II)의 흡착도 미소하게나마 이루어지고

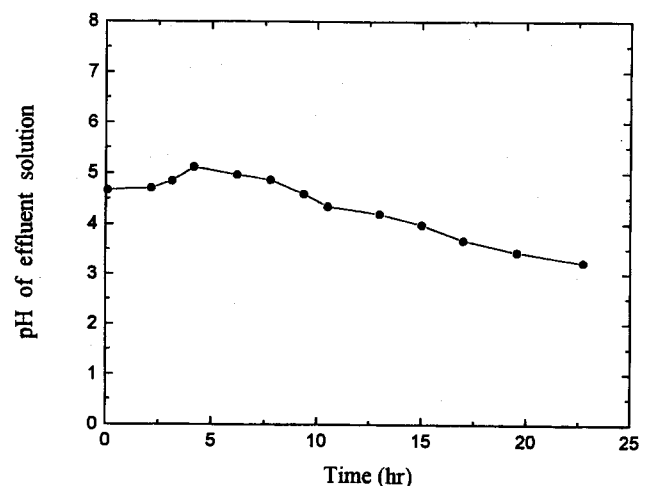


Fig. 9. pH of effluent through ACF-20 packed column, flow rate=3.4 ml/min, pH=3.0, Cr=Cu=Ni=1 mM.

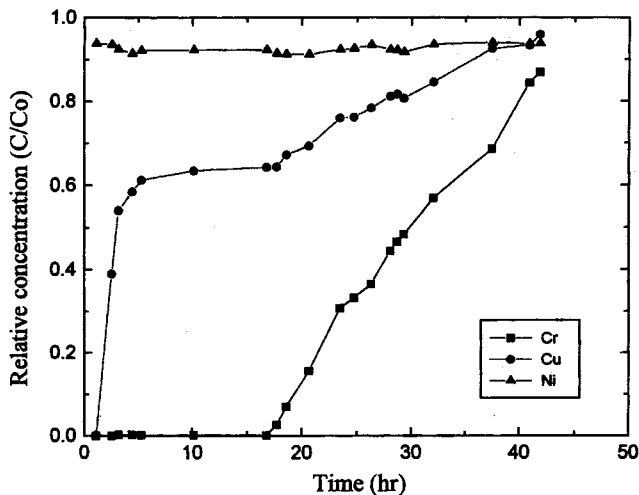


Fig. 10. Breakthrough curves of metal species through ACF-20 packed column, flow rate=1.0 ml/min, pH=4.0, Cr=1 mM, Cu=1 mM, Ni=1 mM.

있으므로, 흡착시간이 더 연장된다면 농도초과 현상이 나타날 것이라 예상된다.

단일성분의 흡착 연구결과[8]에서 크롬(VI)이 탄소의 표면 관능기와 반응하여 수산화 이온을 방출하므로 용액의 pH가 증가한다고 보고한 바 있는데, Fig. 9의 결과는 이러한 가정이 적절함을 보여주고 있다. 즉, 흡착시 증가하였던 pH가 흡착이 완료되는 시점에서 초기 값인 pH 3으로 감소하고 있다. 만약, 양의 전하를 갖는 구리(II), 니켈(II) 이온의 흡착이 관여하였다면 pH는 산성 영역으로 감소하리라 판단된다[20].

Fig. 10은 구리(II), 니켈(II)의 흡착 여부를 조사하기 위해 pH 4에서 연속 실험을 수행한 결과이다. pH 4는 Fig. 7의 결과에서 언급하였듯이 흡착량이 비표면적의 영향을 받고 흡착제 표면의 음전하 성질이 증가하는 영역이므로, Fig. 8의 결과와는 달리 구리(II)의 흡착이 발생하고 있음을 알 수 있다. 또한, Fig. 8과 비교해 볼 때 흡착된 구리(II)가 흡착제 표면의 전기적 성질을 변화시켜 크롬(VI)의 흡착을 지연시키는 것으로 생각된다. 이것은 구리(II)의 파괴곡선의 tail이 크롬(VI)의 것보다 먼저 나타나는 것으로 알 수 있다.

4. 결 론

크롬(VI)은 구리(II), 니켈(II)이 존재하여도 단일 성분일 때의 흡착 특성을 보여주었다. 그러나, pH에 따른 흡착제 표면의 전기화학적 변화에 금속이온들이 크게 영향을 받았다. pH 7 이하의 범위에서 구리(II)와 니켈(II)은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})^+$ 이온 상태로 흡착제에 흡착되므로, 흡착제의 등전점(PZC)을 중심으로 낮은 pH에서는 크롬(VI)이, 높은 pH에서는 구리(II), 니켈(II)의 흡착이 우세하였다. pH 3 이하에서는 크롬(VI), 구리(II), 니켈(II)의 흡착량이 ACF의 비표면적에 무관하였으나, pH 3 이상에서는 세 이온의 총 흡착량이 비표면적의 크기에 비례하였다. 구리(II), 니켈(II)의 농도를 각각 1.5

배, 2배로 증가시켰을 때 ACF는 저농도에서 흡착능이 더 우수함을 보여주었다. 고정층 흡착실험결과, pH 4 이상의 조건이 크롬(VI)과 니켈(II) 이온의 흡착에 유리함을 확인하였다.

사용기호

M : concentration of free metal ion [mol]
 M' : total concentration of metal ion [mol]
 M⁺ : metal cation [mol/l]
 L : ligand [mol/l]
 α : distribution coefficient [-]
 β : stability constant [-]
 PZC : point of zero charge [-]

참고문헌

- McAnally, S. L., Benefield and Reed, R. B.: *Sep. Sci. Tech.*, **19**, 191(1984).
- Nilsson, R.: *Water Res.*, **5**, 51(1971).
- Reid, G. W., Nelson, R. Y., Hall, C., Bonilla, U. and Reid, B.: *Water Sewage Works*, **115**, 320(1968).
- Davis, J. A., James, R. O. and Leckie, J. O.: *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480(1978).
- Hohl, H. and Stumm, W.: *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 281(1976).
- Dugger, D. L., Stanton, J. H., Irby, B. N., McConnell, B. L., Cummings, W. W. and Maatman, R. W.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 757(1964).
- Suzuki, M.: *Carbon*, **32**, 577(1994).
- 심재운, 정현희, 정종현, 오원진, 유승곤: *화학공학*, **35**(2), 162 (1997).
- deBoer, J. H., Lippens, B. C., Lippens, B. G., Broekhoff, J. C. P., Heuvel, A. and Osinga, T. V.: *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 405 (1966).
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S. and Teller, E.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723(1940).
- Petrov, N., Budinova, T. and Khavessov, I.: *Carbon*, **30**, 135(1992).
- Kinoshita, K.: "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", Wiley, New York, NY(1988).
- Rubin, A. J. and Mercet, D. L.: "Adsorption of Inorganic at Solid-Liquid Interfaces", Ann Arbor Science, Michigan(1981).
- Ferro-Garcia, M. A., Rivero-Utrilla, J., Rodriguez-Gordillo, J. and Bautista-Toledo, I.: *Carbon*, **26**, 363(1988).
- Groszek, A. J.: *Proceedings Carbon '92*, Essen, Germany, 278(1992).
- Frumkin, A.: *Kolloid*, **51**, 123(1930).
- Jung, C. H.: Ph.D. Dissertation, C.N.U., Taejeon, Korea(1994).
- Kragten, J.: "Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution", Ellis Horwood, Chichester(1978).
- Huang, C. P. and Wu, M. H.: *J. Water Research*, **11**, 673(1977).
- Ruowen, F., Hanmin, Z. and Yun, L.: *Carbon*, **32**, 593(1994).