

## 구리, 니켈의 흡착에 대한 활성탄소섬유 표면 처리의 영향

심재운 · 유승곤<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과

(1998년 5월 4일 접수, 1998년 9월 16일 채택)

## Effect of Surface Modification of Activated Carbon Fiber for Adsorption on Copper and Nickel Ions

Jae Woon Shim and Seung Kon Ryu<sup>†</sup>

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Kungdong 220, Yuseung, Taejeon, Korea

(Received 4 May 1998; accepted 16 September 1998)

### 요 약

비표면적이 각기 다른 활성탄소섬유를 산, 염기로 표면 처리하여 구리(II), 니켈(II)에 대한 흡착량의 변화와 표면 관능기의 영향을 조사하였다. NaOH로 처리한 섬유보다 HNO<sub>3</sub>와 HCl로 처리한 섬유의 비표면적이 33%까지 크게 감소하였다. 적정법에 의한 결과, HNO<sub>3</sub>로 처리한 활성탄소섬유의 표면에 많은 관능기가 도입됨을 알 수 있었다. 구리(II), 니켈(II)에 대한 흡착량은 A15의 경우 표면에 존재하는 관능기의 영향을 받았으며, A20의 경우는 표면 관능기보다 비표면적의 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

**Abstract**—After modifying ACFs with oxidizing reagent, the adsorption characteristics of Cu(II) and Ni(II) ions are investigated into the amount adsorbed and the change of surface functional group. In comparison with ACF treated with NaOH, the specific surface area of ACF modified by HNO<sub>3</sub> and HCl is decreased to 33%. The results of titration method show that, in case of being modified by nitric acid, more surface groups were introduced to ACF. The amount of Cu(II) and Ni(II) adsorbed on A15 was mainly influenced by the surface functional groups, while the surface area of A20 is more important factor for metal removals.

**Key words:** Adsorption, ACF, Copper, Nickel, Surface Modification

### 1. 서 론

중화 혹은 수화 침전물을 형성시켜 중금속 이온들을 제거하려는 기존의 방법들은 수용액내에서의 금속 이온들의 고농도 때문에 부적절하다고 할 수 있다[1, 2]. 활성탄소는 유기 화합물을 저농도 수준까지 효과적으로 제거할 수 있다는 장점 때문에 수용액상의 중금속 이온들을 제거하기 위해 사용될 수 있을 것이다. 그러나, 기존의 상업용 활성탄은 금의 회수와 같은 특별한 경우를 제외하고는 중금속의 흡착에 효과적이지 못한 것으로 나타났다[3]. 이는 유기 화합물 흡착의 경우 흡착제의 기공 구조, 비표면적, 기공 부피와 같은 물리적인 성질에 크게 영향을 받지만, 대부분의 중금속 이온들은 수용액 내에서 이온의 농도 혹은 용액의 pH에 따라 다양한 착이온 형태로 존재하기 때문이다[4, 5].

이러한 단점을 보완하기 위해 활성탄을 화학적으로 처리하려는 연구가 수행되고 있다[6-9]. 즉, 흡착제의 표면 개질을 통해 관능기의 도입, 비표면적의 증가와 같은 물리·화학적(physicochemical) 변화

를 유도하는 것이다. 특히, 산화제를 이용한 흡착제의 표면 개질이 중금속의 흡착에 유리한 표면 관능기를 형성한다. 구리, 아연과 카드뮴 이온의 흡착에 관한 연구 결과는 이들 이온들의 흡착량이 비표면적에 비해 상대적으로 작지만, 저 농도에서 탄소 표면의 산성 혹은 극성 관능기들과 강한 흡착을 한다고 보고하였다[10]. 또한, 흑연화 탄소(graphon)가 상대적으로 비표면적이 큰 다른 활성탄들에 비교해 구리 이온을 더 강하게 흡착하며, 이 흡착이 주로 표면 극성 관능기보다는 흑연의 basal plane에서 일어난다는 보고도 있다[11].

오랜 동안 카본 블랙, 숯, 흑연, 다이아몬드, 활성탄과 같은 탄소 물질의 산화를 탄소 표면의 산소 관능기와 연관시키려는 연구가 수행되었지만[12], 그 정확한 메커니즘은 알려져 있지 않다. 근래 탄소섬유를 활성화하여 만든 활성탄소섬유(activated carbon fiber)가 중금속 이온의 흡착에 효과적이며, 그 흡착능이 물리적인 성질이 아닌 화학적 성질에 영향을 받는다는 연구 결과가 있다[10, 13, 14].

본 실험에서는 중금속 이온의 흡착능에 관계되는 산성 유도 관능기들을 흡착제 표면에 도입시키고자 강산, 강염기의 산화제를 활성탄소섬유와 직접 접촉시킨 후 그 물리·화학적 성질의 변화를 확인하고, 혼합 용액에서의 중금속 이온에 대한 흡착능과 특정 이온의

<sup>†</sup>E-mail : skryu@hanbat.chungnam.ac.kr

선택적 흡착에 대한 표면처리의 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

실험에 사용한 흡착제는 핏치계 탄소섬유를 900 °C 이상의 고온에서 수증기로 활성화하여 제조한 상업용 활성탄소섬유인 A-15와 A-20(Ad'All Ltd., Osaka Gas Co., JAPAN, 이하 ACF)이다. 모든 시료는 표면 처리를 하기 전, 불순물의 영향을 감소시키기 위해 100 °C 이상의 증류수에서 끓인 후, 2차 증류수로 세척하여 진공, 100 °C에서 약 하루 동안 건조시켰다. 건조된 활성탄소섬유 30g 썩을 미리 준비된 1,000 ml, 1 M 농도의 NaOH, HCl, HNO<sub>3</sub> 용액에 각각 담근 후 끓는 점에서 약 60분 동안 집속시켰다. 산, 염기 처리된 활성탄소섬유를 진공 여과한 후, 100 °C의 진공 오븐에서 약 24 hr 동안 건조시켰다.

이들의 비표면적과 기공구조는 Autosorb-1MP(Quantachrome, U.S.A.)을 사용해 77 K에서 질소 흡착을 통해 구하였다. 모든 시료는 흡착 등온선을 결정하기 전에 400 °C,  $<10^{-4}$  m bar에서 배기하였다.

처리된 활성탄소섬유의 산, 염기도를 조사하기 위해 Boehm[15]이 제안한 방법에 따라 중화 적정을 수행하였다. 이때 사용된 시약은 HCl, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>으로, 약 0.2g의 ACF를 0.02 M의 시약 20 ml가 든 플라스크에 넣은 후, 48시간 동안 교반하였다. 이 용액을 여과시킨 후 그 여액을 취하여 역적정을 하였다. 염기성 용액을 적정하기 위해 HCl을, 산성 용액을 적정하기 위해 NaOH를 사용하였다. 또한, 처리된 활성탄소섬유의 등전점(isoelectric point)은 Noh 등[16]이 제안한 중량적정(mass titration) 방법을 사용하여 측정하였다. 즉, 초기 pH가 다른 3개의 용액을 HNO<sub>3</sub>(0.1M)과 NaOH(0.1M)를 사용하여 준비한 후, 이 용액 100 ml가 채워진 삼각 플라스크에 측정하고자 하는 시료를 무게비 0.05 %, 0.1 %, 0.5 %, 1 %, 5 %, 10 %로 각각 넣고 24시간 동안 방치하여, 그 평형 pH를 측정하였다.

중금속의 흡착실험은 (주)Merck에서 제공된 순도 99.5 %의 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 2차 증류수에 넣어 질소를 불어 넣으면서, 1 mM( $10^{-3}$  M)의 농도로 준비하였다. 용액의 pH는 희석된 HCl, HNO<sub>3</sub>과 NaOH로 조절하였다. 이 모의 용액을 0.05g의 건조된 활성탄소섬유가 담긴 100 ml의 삼각 플라스크에 넣은 후, 용액의 증발을 방지하기 위해 파라핀 랩으로 상부를 봉하였다. 흡착 실험은 25 ± 1 °C의 온도에서 24시간 동안 수행되었다. 흡착이 끝난 용액은 필터를 이용하여 여과하였으며, 여과지에 의한 오차를 줄이기 위해 처음 여과액은 버리고, 여과지에 충분히 흡착을 시킨 후의 용액을 취하였다.

여과지를 통과한 용액을 취하여 pH Meter(Mettler Delta 340, U.K.)

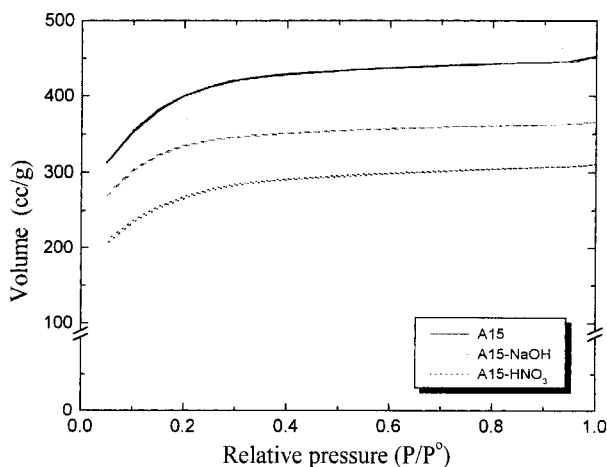


Fig. 1. Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> for ACFs.

를 이용하여 흡착 후의 pH를 측정하였고, 흡착 후의 금속의 농도는 원소분석기(atomic analyser)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

77 K에서의 N<sub>2</sub> 흡착을 통해 측정된 활성탄소섬유의 흡착등온선을 Fig. 1과 2에 나타내었으며, 이로부터 계산된 구조적 특성을 Table 1에 요약하였다. 상업용 제품 그대로 제공된 A20, A15의 경우 미세공의 비표면적이 총 비표면적의 95 % 이상을 차지하고 있는 것으로 보아 활성탄소섬유가 주로 미세공으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이러한 기공 구조는 대기공(macropore)-중기공(mesopore)-미기공(micropore)으로 이어지는 복잡한 흡착 경로를 갖는 흡착제와 비교해 흡착 질에 대해 짧은 확산 경로를 제공하므로 빠른 흡착속도를 보이게 된다. 그러나, 산·염기로 표면 처리를 한 활성탄소섬유는 비표면적이 감소하고 있으며, 질산으로 처리한 A15-HNO<sub>3</sub>의 경우는 33 %나 크게 감소하였다. 활성탄을 표면 처리한 연구 결과들[9, 16]은 강산으로 처리한 경우 기공 셀(cell) 간의 파괴에 의해 비표면적이 감소하였다고 하였는데, 본 실험에 사용된 활성탄소섬유도 이들의 연구 결과와 일치한다고 볼 수 있을 것이다. 특히, 이러한 결과는 비표면적의 감소율을 감안할 때 염기로 처리한 섬유보다 산으로 처리한 섬유에서 더 확실하게 나타났다. 일반적으로 탄소 물질을 고온에서 활성화할 때, 활성화 시간이 길어질수록 미세 기공의 파괴에 의해 중기공이 발달하게 되며, 이때의 등온 흡착곡선은 IUPAC 분류로 type IV를 나타내게 된다[12, 17]. 그러나, Fig. 1과 2의 결과를 보면, 표면 처리 전, 후의 활성탄소섬유의 질소 흡착등온선이 A20-HCl의 경우를 제외하고, 모두 type I을 보여주고 있다. 이는 활성탄소섬유가 산·염

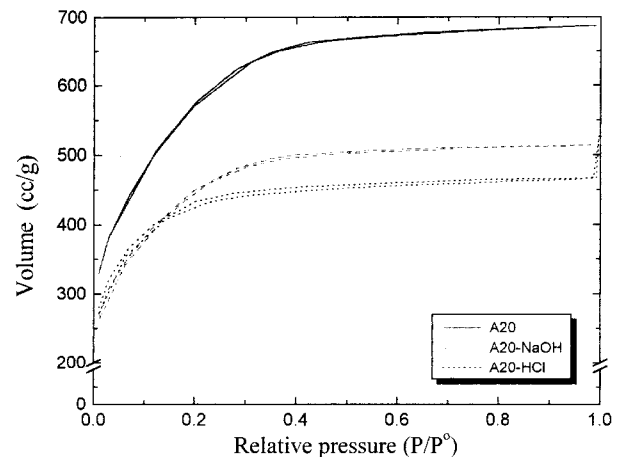


Fig. 2. Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> for ACFs.

Table 1. Textural characteristics of ACF

Sample	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cc/g)	$V_m$ (cc/g)	$S_m$ (m <sup>2</sup> /g)
A20	1914	1.06	0.73	1664
A20-NaOH	1460	0.82	0.59	1289
A20-HCl	1315	0.80	0.57	1186
A15	1462	0.70	0.59	1386
A15-NaOH	1226	0.57	0.50	1176
A15-HNO <sub>3</sub>	976	0.48	0.39	914

$S_{BET}$ : BET specific surface area

$V_t$ : total pore volume by t-method

$V_m$ : micropore volume by t-method

$S_m$ : micropore surface area by t-method

기 처리 후에도 원료 시료와 같은 기공 구조를 즉, 미세공이 발달된 구조를 유지한다는 것을 말해준다. 이러한 결과로 볼 때, 활성탄소 섬유는 강산에 의해 기공 파괴가 진행되면서, 동시에 표면에 아직 기공으로 발달되지 못하고 남아있는 활성점(active site)이 기공으로 발달되는 일련의 과정을 겪고 있음을 알 수 있다. 단지, 후자의 과정이 전자에 비해 느리기 때문에 비표면적의 감소가 나타난다고 할 수 있을 것이다. 산 처리와 염기 처리를 비교해 볼 때 기공 파괴에 의한 비표면적의 감소는 염기로 처리한 활성탄소섬유에서 더 작게 나타났다. 이는 NaOH의 경우 처리 과정에서  $\text{Na}^+$  이온이 섬유 표면에 흡착되기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 추측은 섬유의 기공 크기 분포를 조사해 보면 확실히 알 수 있을 것이다.

Fig. 3과 4에 표면 처리 전, 후의 활성탄소섬유의 기공 크기 분포(pore size distribution)를 나타내었다. 기존의 기공 크기 분포 분석법은 주로 중기공에 적용되는 Kelvin 식으로부터 유도되었기 때문에 주로 10Å 이하의 미세 기공으로 이루어진 활성탄소섬유와 같은 흡착제의 정확한 기공 크기 분포를 해석하기에는 무리가 있었다. 반면, H-K 방법[18]은 유효기공지름(effective pore diameter)을 slit 형태로 가정하여 흡착 포텐셜의 함수로부터 유도되었기 때문에 활성탄소섬유의 기공 크기 분포 해석에 매우 적절하다고 할 수 있다. Fig. 3의 결과를 보면 처리 전, 후의 A15의 기공 크기는 거의 일정함을 알 수 있다. 반면, Fig. 4의 결과를 보면 A20은 NaOH로 처리한 경우 기공 분포에서 거의 변화가 없으나, HCl로 처리하였을 때는 다양한

기공 크기 분포를 나타내고 있다. 이는 산으로 처리한 경우에만 기공의 파괴로 인한 기공 분포의 변화가 있을 뿐, NaOH로 처리하였을 때는 기공의 파괴와 생성이 없음을 말해준다. 그러나, 산으로 처리한 A15와 A20을 비교해 보면 HCl로 처리한 A20의 기공 크기 변화가  $\text{HNO}_3$ 로 처리한 A15에 비해 매우 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 HCl과  $\text{HNO}_3$ 의 산의 세기 때문이 아니라, A15와 A20의 제조 공

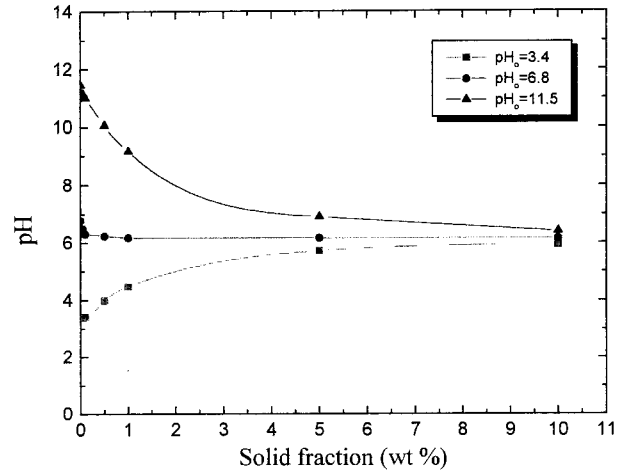


Fig. 5. Results of mass titration with respect to A15.

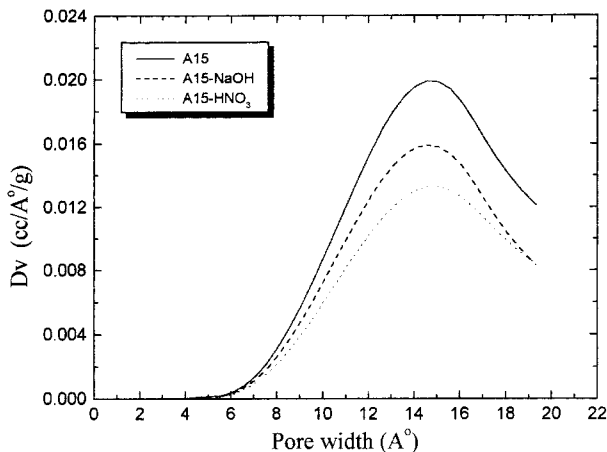


Fig. 3. Pore size distribution by HK method with respect to A15s.

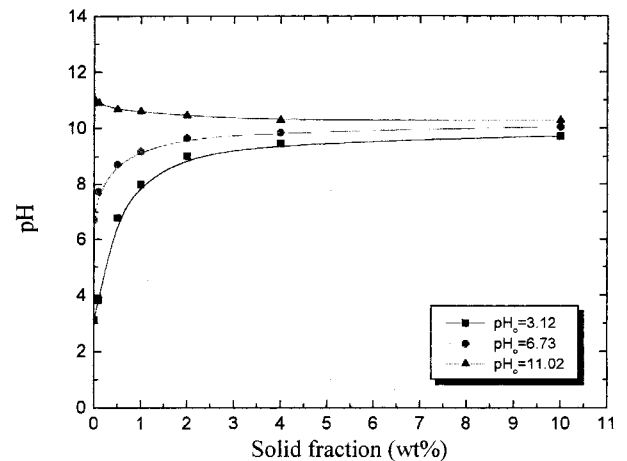


Fig. 6. Results of mass titration with respect to A15-NaOH.

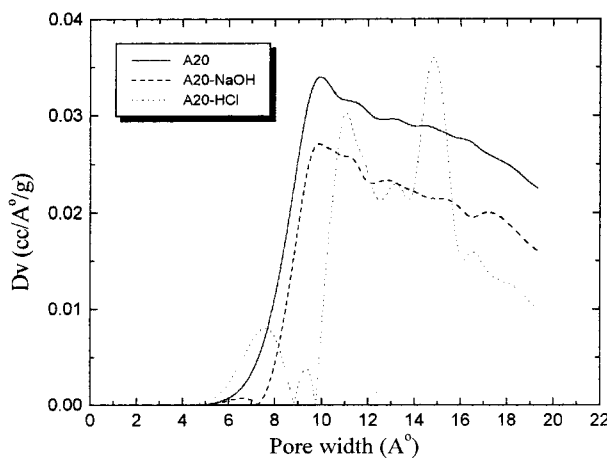


Fig. 4. Pore size distribution by HK-method with respect to A20.

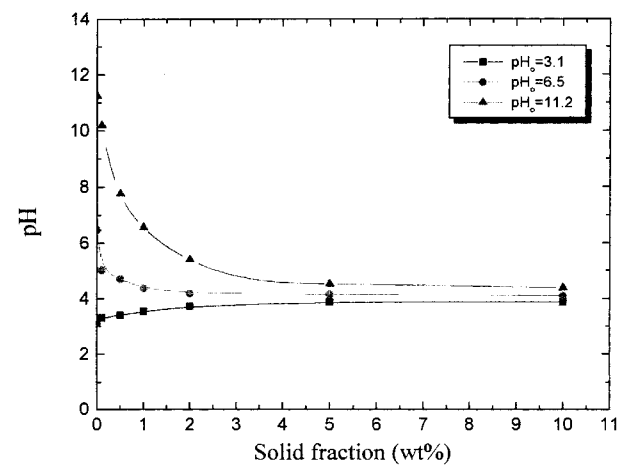


Fig. 7. Results of mass titration with respect to A15- $\text{HNO}_3$ .

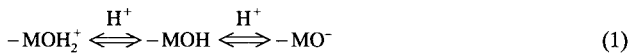
**Table 2.** Surface characteristics of ACFs by titration method[15, 16]

Sample	Acidity(meq/g-ACF)			
	I	II	III	IV
A15	0.104	0.301	0.144	0.549
A15-NaOH	0.000	0.361	0.003	0.364
A15-HNO <sub>3</sub>	0.903	0.603	0.262	1.768

I: Strong carboxyl group, II: Weak carboxyl group, III: Phenolic hydroxyl group, IV: Total acidity

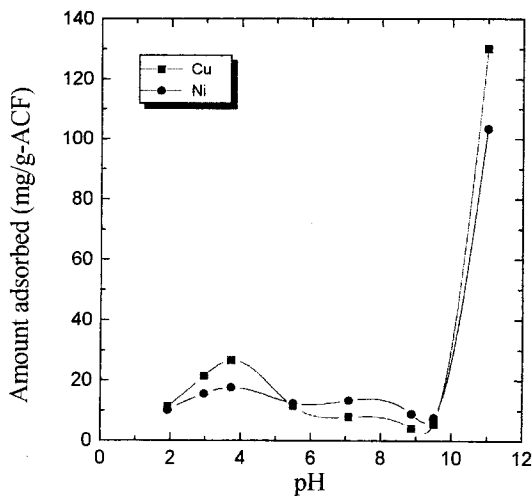
정상의 차이 때문에 나타난 결과라 생각된다. 즉, A20은 A15에 비해 활성화 시간이 길기 때문에 비표면적은 크지만, 상대적으로 낮은 강도를 나타내고 평균기공반경이 크다[20]. 따라서, A15보다는 A20이 강산에 의한 기공 파괴에 더 좋은 조건을 제공한다고 할 수 있다.

Fig. 5-7은 산·염기 적정에 의한 A15의 등전점(isoelectric point)을 나타낸 것이다. 또한, Boehm의 선택적 방법에 의한 표면산도의 측정 결과도 Table 2에 요약하였다. 표면 처리하지 않은 A15의 등전점은 6.2 정도로 거의 2차 중류수에 가까운 값을 보이고 있다. 반면, NaOH로 처리하면 등전점이 증가하여 10.2 정도이며, HNO<sub>3</sub>로 처리하면 4.1로 감소하였다. 이는 극히 당연한 결과로 Boehm의 선택적 중화적정에 의한 표면산도의 결과도 중량 적정과 이론적으로는 거의 다른 점이 없기 때문이다. 이러한 정량적인 표면 관능기의 변화에 의해 유도되는 등전점의 변화는 수용액 상에서 무기물의 흡착에 대단히 중요하다. 즉, 하전된 입자가 전해액 속에 존재할 때는 반대 전하의 이온에 의해 둘러싸이게 되어 전기적으로 중성이 되므로, 수용액에서의 무기 화합물은 다음과 같은 간단한 이온화 과정을 거쳐 흡착제 표면에 흡착된다고 할 수 있을 것이다.



본 실험에서 측정된 활성탄소섭유에 대한 등전점과 표면산도의 결과로 볼때 A15-NaOH가 음으로 하전된 무기물에 대해 선택적 흡착을 보일 것이며, A15-HNO<sub>3</sub>는 양으로 하전된 무기물에 대해 우수한 흡착능을 보일 것이다.

Fig. 8에 구리, 니켈의 2성분 혼합물의 농도가 각각 1 mM일 때 용액의 pH에 대해 NaOH로 처리한 A15의 흡착 실험결과를 나타내었다. pH 9이하의 범위에서는 낮은 흡착량을 보인 반면, 그 이상의 pH

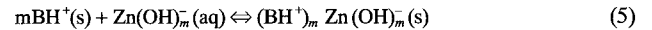


**Fig. 8.** The removal of metal ions on A15-NaOH with respect to pH at 25 °C, Cu=Ni=1 mM.

에서는 급격한 흡착량의 증가를 보이고 있다. 이러한 결과는 중량 적정법에 의해 측정된 등전점과 밀접한 관계가 있다. Kragten[19]의 자료를 근거로, 전 pH 범위에 대해 이론적으로 구한 구리, 니켈 이온의 물 분포도에 의하면[20], pH 10이하의 범위에서는 대부분 양으로 하전된 이온으로 존재한다고 할 수 있다. 또한, Carrott 등에 의해 제안된 산점, HA와 염기점, B를 갖는 흡착제 표면에 대한 이온화 모델[21]에 의하면,

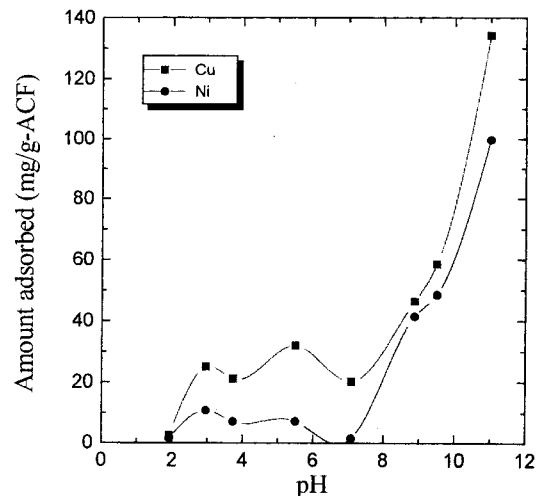


로 나타낼 수 있으며, 금속 이온들과 흡착될 때는



로 나타낼 수 있다. 따라서, 표면산도가 상대적으로 낮고 등전점이 높은 A15-NaOH는 낮은 pH 범위에서는 양으로 하전된 구리와 니켈 이온에 대해 낮은 흡착량을 보이게 된다. 이는 pH 4 이하에서 흡착량이 가장 작은 결과는 구리와 니켈의 흡착이 낮은 pH 범위에서는 흡착제 표면의 성질에 가장 큰 영향을 받는다는 가정을 뒷받침하는 결과라 할 수 있다. 또한, HNO<sub>3</sub>로 처리한 A15의 흡착에서도 같은 결과를 나타내었다.

Fig. 9는 HNO<sub>3</sub>로 처리한 A15에 대한 구리, 니켈 이온의 흡착 결과로 pH 7 이상에서 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 pH 3.8 부근에서 흡착량의 감소를 볼 수 있는데, 이 결과는 Fig. 7에서 보였던 등전점과 관계가 있다는 것을 나타낸다. pH 7 부근에서도 흡착량의 감소를 볼 수 있는데, 이것은 상기의 결과들과는 달리 매우 특이한 현상이라 할 수 있다. Arico 등[22]은 전위차 적정(potentiometric titration)법을 이용해 여러 카본블랙의 산, 염기 성질에 대한 표면 관능기의 영향을 조사하였으며, 표면에 존재하는 약산기의 영향으로 전 pH 범위에서 두 개의 등전점을 보이는 포물선(parabolic) 형태의 카본블랙이 있다고 보고하였다. 즉, 등전점을 중심으로 산성에서 염기성으로 혹은 염기성에서 산성으로 표면 성질이 변화하는 구간이 pH에 따라 두 개 존재하며, 이러한 성질은 과량의 표면 관능기들이 존재하기 때문이라는 것이다. 이들의 결과와 Table 2의 표면산도의 결과를 비교해 보면, pH 7 부근에서의 흡착량의 감소는 질산으로 처리한 A15가 상대적으로 큰 표면산도를 갖기 때문이라는 것을 알 수 있다.



**Fig. 9.** The removal of metal ions on A15-HNO<sub>3</sub> with respect to pH at 25 °C, Cu=Ni=1 mM.

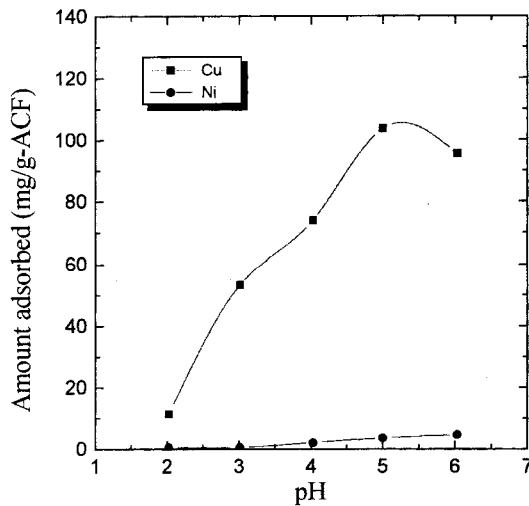


Fig. 10. The removal of metal ions on A20-NaOH with respect to pH at 25 °C, Cu=Ni=1 mM.

Fig. 10은 NaOH로 처리한 A20에 대한 흡착 결과를 나타낸 것으로, Fig. 8의 A15에 대한 결과와 비교해 볼 때 매우 특이한 결과를 보여주고 있다. 니켈 이온은 거의 흡착되지 않는데 비해 구리 이온에 대해선 매우 큰 선택도를 보여주고 있기 때문이다. 이러한 결과를 정확히 설명하기는 어렵지만, 평균기공크기의 변화에 의한 분자체 효과 혹은 건조 후 Na<sup>+</sup>의 침착에 의한 부반응 때문인 것으로 생각되며, 더 자세한 연구가 수행되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

비표면적이 각기 다른 활성탄소섬유를 산, 염기로 표면 처리하여 구리, 니켈에 대한 흡착량의 변화와 표면 관능기의 영향을 조사하였다. 표면 처리된 활성탄소섬유의 비표면적이 모두 감소하였으며, 염기로 처리한 섬유보다 산으로 처리한 섬유의 비표면적이 33%까지 크게 감소하였고, A15 보다는 A20의 기공 크기 분포 변화가 심한 것으로 나타났다. 산, 염기 적정법에 의해 등전점을 측정한 결과, 산으로 처리한 활성탄소섬유의 등전점은 감소하였으나 염기로 처리한 것은 증가하였다. 표면산도를 측정한 결과, 산 처리에 의해 산소 함유 표면 관능기가 증가함을 알 수 있었다. 구리(II), 니켈(II)에 대한 흡착은 A15의 경우 등전점 이상의 pH에서 흡착량이 증가하는 것으로 보아 표면에 존재하는 관능기의 영향을 크게 받는다는 것을 알 수 있었으며, A20의 경우는 표면 관능기보다 비표면적의 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

## 감 사

본 연구는 1998년 과학기술처 특정연구개발과제의 국제공동연구 연구비에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Ying, W. C. and Bonk, R. R.: *Met. Finish.*, **85**, 23(1987).
2. Wing, R. E. and Rayford, W. E.: *Plat. Surf. Finish.*, **69**, 67(1982).
3. Woodhouse, G.: "Trace Metal Removal from Aqueous Solution", ed. Thompson, R., Royal Society of Chemistry, London, 71(1986).
4. Stanislav, K. and Ladislav, S.: "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", John Wiley & Sons(1985).
5. MacNaughton, M. G. and James, R. O.: *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 431(1974).
6. Dietz, V. R. and Bitner, J. L.: *Carbon*, **11**, 393(1973).
7. Puri, B. R. and Kalra, K. C.: *Carbon*, **9**, 313(1971).
8. Baker, J. A. and Poziomek, E. J.: *Carbon*, **12**, 45(1974).
9. Hirokazu, O., Toshiyuki, N. and Tetufumi, K.: *TANSO*, **176**, 20(1997).
10. Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Rodriguez-Gordillo, J. and Baustista-Toledo, I.: *Carbon*, **26**(3), 363(1988).
11. Groszek, A. J.: Proc. 20th Biennial American Carbon Conference, 56(1991).
12. Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F.: "Active Carbon", Marcel Dekker, New York(1988).
13. Ruowen, F., Hangmin, Z. and Yun, L.: *Carbon*, **32**, 4(1994).
14. Ryu, S. K., Shim, J. W., Jung, H. H., Jung, C. H. and Oh, W. Z.: Proc. 22nd Biennial Conference, San Diego, 472(1995).
15. Boehm, H. P.: *Advan. Catal.*, **16**, 179(1966).
16. Noh, J. S. and Schwarz, J. A.: *Carbon*, **28**(5), 675(1990).
17. Donnet, J. B. and Bansal, R. C.: "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York(1990).
18. Horvath and Kawazo: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**(5), 470(1983).
19. Kragten, J.: "Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution", Ellis Horwood Ltd., Chichester(1978).
20. Shim, J. W., Lee, S. M. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 68(1998).
21. Carrott, P. J. M., Ribeiro, M. M. L., Nabais, J. M. V. and Ramalho, J. P. P.: *Carbon*, **35**(3), 403(1997).
22. Arico, A. S., Antonucci, V., Minutoli, M. and Giordano, N.: *Carbon*, **27**(3), 337(1989).