

망간團塊-Cd 相互作用에 대한 等溫吸着式 適用

全永信 · 金鎭和 · *金東秀

梨花女子大學校 工科大學 環境工學科

Application of Adsorption Isotherms for Manganese Nodule-Cadmium Interaction

Young-Shin Jun, Jin-Wha Kim and Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

요 약: 본 연구는 망간단괴와 그로부터 유가금속을 침출한 잔사를 카드뮴 폐수의 흡착제로 이용하는 기초실험으로 초기 카드뮴 농도에 따른 흡착성을 살펴보았다. 또한 이를 Freundlich, Langmuir, Temkin 등온흡착식에 적용하여 각 흡착계를 설명하였다. 카드뮴 이온의 초기농도가 증가함에 따라 흡착량은 증가하였으나 흡착성은 점차로 감소하는 경향을 보였다. 이를 Freundlich, Langmuir 식에 적용한 결과, 선형성을 나타내었다. 그리고 Freundlich식에서 흡착제의 흡착능력을 평가하는 k 값은 망간단괴가 11.72로 제일 컸다 망간단괴의 경우는 Langmuir식의 단분자층을 형성하며 흡착되는 흡착질의 최대흡착량인 X_m 값 또한 0.16으로 침출잔사, 잔사-생단괴 혼합, 활성탄에 비해 큼을 알 수 있었다.

주제어: 망간단괴, 침출잔사, 카드뮴, 등온흡착식.

ABSTRACT: Studies have been conducted for the purpose of using manganese nodule and residue remained after extracting valuable metals from it as the adsorbent of cadmium wastewater. The study observed the adsorption percentage according to initial cadmium concentration and interpreted each adsorption systems by applying the Freundlich, Langmuir, and Temkin isotherms. The adsorption amounts increased as the initial concentration of cadmium ion increased, whereas the adsorption percentage decreased. Linearity was shown when applied to the Freundlich and Langmuir isotherms. The k value which evaluates the adsorption capacity of adsorbent in Freundlich isotherm, turned out to be 11.72, the highest in case of manganese nodule. The X_m value, the maximum adsorption amount of the adsorbate that adsorbs as a monolayer in Langmuir isotherm of manganese nodule, was estimated as 0.16, representing higher value compared with those of leached residue, leached residue-raw manganese nodule mixture, and activated carbon.

Key words: Manganese Nodule, Leached Residue, Cadmium, Adsorption Isotherm.

1. 서 론

심해저에 분포하는 망간단괴는 현재까지 보고된 바에 따르면 태평양에 매장되어 있는 망간단괴가 가장 경제성을 지닌 것으로 알려져 있다. 그리고 육상에서 비교적 소량으로 부존하는 니켈, 동, 코발트 등 40여종의 원소가 산화물 또는 수산화물의 형태로 풍부하게 포함되어 있어 미래의 자원으로서 그 중요성을 크게 인정받고 있다. 또한 육상 광물 자원이 빈약하고 산업 발달로 인한 니켈, 코발트 등 전

략 금속 광물의 수요가 매년 3% 이상씩 증가 추세에 있는 우리 나라의 경우, 2010년경에는 이들 전략 금속 광물 수입액만 연간 20억불 이상이 될 것으로 예상됨으로써^{1,2)} 국내 수요에 필요한 전략 금속의 안정적 공급을 위한 심해저 광물자원 개발로 1983년 심해저 망간 단괴 탐사를 시작하였다. 현재 망간단괴 개발을 위한 많은 연구가 진행되고 있으나 이의 대부분이 망간단괴 내 유가금속을 효과적으로 추출해내기 위한 방법으로 구성되어 있다.

산용액으로 유가금속 침출시 망간단괴는 그 무게의 상당량에 이르는 침출잔사가 생성된다. 그러므로 망간단괴의 원활한 이용을 위해서는 다량으로 발생하는 침출잔사에 대한

* 1999년 1월 4일 접수, 3월 22일수리

* E-mail. dongsu@mm.ewha.ac.kr

대책 수립이 필요한 실정이다. 침출잔사는 기존의 광재 처리에서처럼, 매립을 통해 처리될 수도 있겠지만, 매립에 할애할 수 있는 국토가 한정되어 있고 증가하는 환경보존 인식 등을 고려할 때 재활용 방법을 모색하는 것이 가장 효율적인 처리 방안이라 할 수 있다.

한편, 망간단피의 물리·화학적 특성을 살펴보면, 비중이 2.1~3.5이고 갈색에서 흑색을 띠며 0.5~0.6의 기공율과 100~200 mm²/g의 높은 비표면적을 갖는다. 망간단피의 공극의 평균공극 직경은 80~150Å으로 그 형태는 편원(oblite), 햄버거형(discoid), 편장(prolate), 타원형(ellipsoid), 구형(spheroid) 등으로 매우 다양하다.³⁾ 망간단피 내에는 중금속 흡착능력이 우수한 δ-MnO₂, α-FeOOH, α-Fe₂O₃ 등이 주성분을 이루고 있으므로 흡착제로서의 그 효과가 탁월할 것으로 사료되며 그 침출잔사 역시 높은 비표면적을 지니고 있고 중금속 흡착능력이 뛰어난 금속이 산침출 후에도 어느 정도 침출잔사에 잔존하여 중금속에 대한 흡착제거 효과를 보일 것으로 생각된다. 또한 이들의 흡착제로의 재활용을 도모하면서 잔사의 효율적 이용과 그 효과를 최적화하기 위해 침출 과정을 거치지 않은 망간단피와 혼합하여 흡착제로 이용하는 방안을 모색하였다.

따라서 본 연구에서는 물리적 예비처리를 거쳐 작은 크기로 파쇄된 망간단피와 유기금속의 침출과정을 거친 잔사, 그리고 잔사를 효율적으로 재활용하기 위해 잔사와 생단피를 혼합한 시료를 카드뮴 폐수의 흡착제로 적용하고자 하였다. 또한 이들의 흡착성을 기존의 흡착제와 비교하기 위해 카드뮴 이온에 대한 활성탄의 흡착실험을 동시에 실시하였다. 본 연구에서는 흡착성을 좌우하는 parameter 중 인공폐수 내 초기 카드뮴 이온 농도의 변화에 대해 중점적으로 다루었으며, 이를 통해 얻어진 결과를 Freundlich, Langmuir, Temkin 등은 흡착식에 적용하여 흡착제와 카드뮴 이온간의 상호작용을 규명하고자 하였다.

2. 이 론

고체-액체간의 흡착반응이 평형상태에 도달하게 되었을 때, 고체와 액체 사이에 용질의 분배가 이루어지는데 이 분배비는 흡착점을 정하는 척도가 된다. 일정 온도에서의 이러한 분배상태를 흡착반응의 평형에서 용액 중에 남아 있는 용질의 농도와 고체 흡착제 단위중량 당 흡착질의 양을 함수로 표현한 것을 등온흡착식이라 한다.

먼저 Langmuir 등온흡착식은 평형에서 흡착속도와 탈착속도가 같다는 속도론적 관점에서 속도를 구할 수 있도록 다음과 같은 가정 하에서 유도된 것이다. 1) 표면 흡착점에

는 한 분자만 흡착되며, 흡착된 분자는 고정되어 있다. 2) 모든 흡착점의 에너지 상태는 동일하며, 흡착된 분자사이에는 상호작용이 없다. 따라서 흡착열은 모든 흡착점에서 주위의 흡착상태와 무관하게 동일하다. 이러한 가정은 고체표면이 균일하며, 흡착된 분자끼리 상호작용이 전혀 없고 흡착된 분자는 흡착점에 강하게 흡착되어 있음을 전제로 하는 것이다. 아래 식(1)은 전술한 Lanmuir 등온흡착식을 나타낸다.

$$\frac{C_{eq}}{M} = \frac{1}{bX_m} + \frac{C_{eq}}{X_m} \quad (1)$$

C_{eq} : equilibrium concentration remaining in solution (mmol/l)

M : the amount of adsorbate per unit mass of adsorbent (mmol/g)

X_m : the amount adsorbed to form monolayer (adsorption capacity, mmol/g)

b : binding energy constant

위 식에서 상수 b 는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 상수로서 흡착이 일어나는 정도를 말한다. 이를 속도론적으로 고려해 보면, 흡착과 탈착 단계의 속도상수의 비와 같으므로 이를 흡착 평형상수로 표기하는 경우가 많다. 식(1)에서 X_m 은 흡착제에 흡착질이 단분자층을 형성하며 흡착될 때 최대흡착량을 나타낸다.^{4,9)}

둘째로 Freundlich 등온흡착식은 Langmuir 등온흡착식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식이다(식(2)).¹⁰⁻¹³⁾

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (2)$$

q : amount of cadmium adsorbed per unit weight of adsorbent (mg/g)

k : measure of adsorption capacity

$1/n$: adsorption intensity

C_{eq} : equilibrium concentration remaining in solution (ppm)

여기서 k 는 흡착점의 수와 상관되는 상수이며, n 은 흡착제기와 흡착된 분자사이의 반발력에 관계되는 상수로 1보다 크다. 만약 n 이 1이면 흡착량이 흡착질의 농도에 따라 선형적으로 증가하며, n 이 아주 크면 흡착질 농도가 높은 조건에서 흡착량이 일정해져 Freundlich 등온흡착식이 Langmuir 등온흡착식과 비슷해진다.

셋째로 Temkin 등온흡착식은 간접적인 흡착질과 흡착질의 상호작용의 영향을 고려하였다. 이는 실험적으로 얻

은 흡착열이 표면의 덮힘이 증가함에 따라 그 값이 감소하는 경향을 설명할 수 있는 식이다. 다시 말하면, 흡착열이 표면에 흡착됨에 따라 흡착층의 모든 분자의 흡착열은 흡착질 간의 상호작용으로 인하여 선형적으로 감소한다는 가정 하에서 식(3)과 같은 Temkin 등온흡착식이 유도된 것이다.

$$q = a \ln (b C_{eq}) \tag{3}$$

q : amount of cadmium adsorbed per unit weight of adsorbent (mg/g)

a, b : constant

C_{eq} : equilibrium concentration remaining in solution (mmol/l)

Temkin 흡착등온식은 흡착열이 표면 덮힘 정도에 따라 선형적으로 감소하는 이유가 흡착된 분자들 사이의 반발력이 있거나 표면이 불균일할 때 모두 적용 가능하다.^{9,12)}

3. 실험방법

3.1. 흡착제의 준비

Table 1과 같은 평균조성을 가지는 망간단괴를 분쇄하여 100/200 mesh의 sieve로 거른 다음 110°C에서 8시간 동안 건조하여¹³⁾ 시료로 이용하였다.

침출잔사는 생단괴를 분쇄하여 -10 mesh의 입경을 가지는 것을 15 g 채어 500 ml 삼각플라스크에 넣고 실온에서 H₂O₂ 10.8 ml와 1M의 황산 300 ml 혼합액에 30분간 반응시켰다.¹⁴⁾ 유가 금속을 추출하고 남은 잔사는 수차례 증류수에 행구어 여과하여 110°C에서 건조후 100/200 mesh를 취해 실험에 이용하였다.

잔사와 생단괴의 혼합시료는 예비실험 결과를 통해서 얻어진 적절한 혼합비 중 하나인 잔사·생단괴=3:2로 혼합하여 이용하였다. 생단괴와 그의 침출잔사의 흡착성을 기존의 중금속 처리에 이용되고 있는 흡착제와의 비교를 위해 황성탄(DUKSAN PURE CHEMICALS, Co., LTD)을 sieve로 걸러 100/200 mesh의 흡착제를 사용하였다. 흡착에 이용된 잔사, 생단괴, 황성탄의 표면적은 각각 96, 140, 1003 m²/g을 나타내었다.

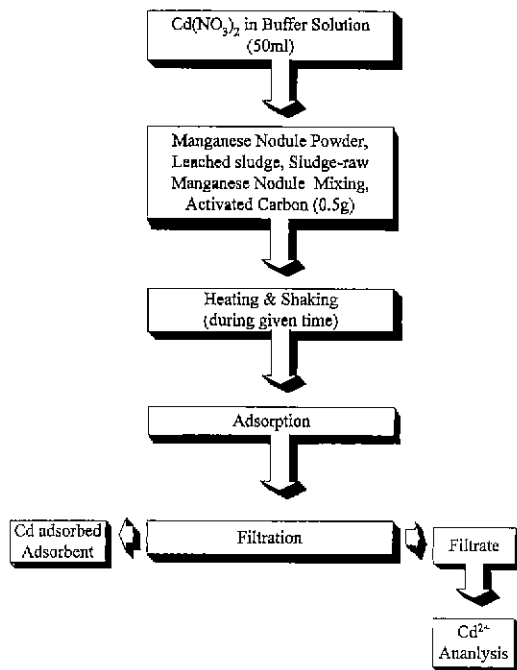


Fig. 1. The flow diagram of adsorption experiment.

3.2. 흡착실험

pH 4.5의 완충용액에 카드뮴 이온의 농도가 5, 10, 30, 50, 70, 100 ppm이 되도록 Cd(NO₃)₂를 첨가하여 인공폐수를 만들고 잔사, 잔사-생단괴 혼합, 황성탄을 흡착제로 첨가하여 30°C에서 32시간동안 반응시키고 생단괴의 경우는 위의 농도와 함께 125, 150, 175, 200 ppm의 카드뮴 이온에 대해서도 흡착성을 살펴보았다

흡착실험은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 100 ml 플라스크에 50 ml 카드뮴 용액과 0.5 g의 흡착제를 함께 넣어 실시하였다. 이 때 흡착제가 부유상태로 반응하도록 하기 위해 Shaking Incubator(VISION SCIENTIFIC Co., LTD, Model K M.C. 8480s)에서 일정시간과 온도를 유지시키면서 반응을 시켰다. 흡착실험이 완료되면 이를 여과지로 여과하여 흡착제와 흡착제에 흡착되지 않은 흡착질을 분리하였다. 흡착된 카드뮴의 양을 계산하기 위해 여액을 100배 희석하여 Atomic Adsorption Spectrophotometer(PERKIN ELMER Co. LTD. ANALYST 100)를 사용하여 측정하였다.

Table 1. The average composition of Pacific ocean manganese nodule

Constitution	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ni oxide	Cu oxide	Co oxide	Mo oxide	H ₂ O	Total
Wt _i (%)	31.7	24.3	4.1	3.8	19.2	1.6	1.0	0.5	0.006	13.0	99.3

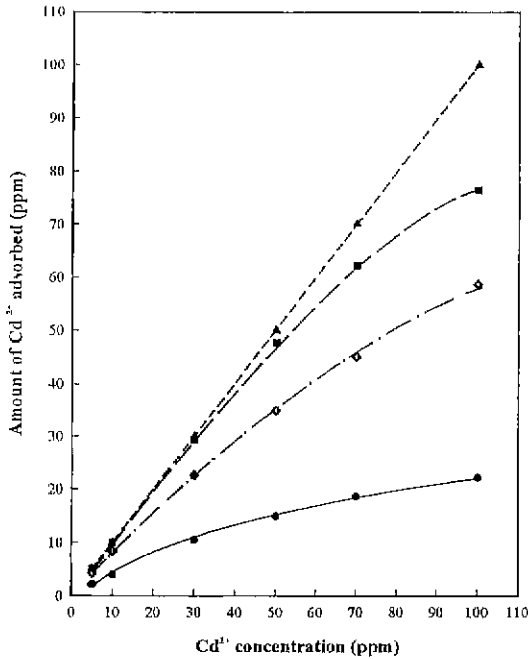


Fig. 2. Amount of Cd²⁺ ions adsorbed on leached residue, residue-raw manganese nodule mixing, raw nodule, activated carbon as a function of Cd²⁺ concentration.(0.1 M NaNO₃, pH 4.5, 30°C, reaction time 32 hr)
 ●; leached residue
 ■; leached residue : raw manganese nodule=3:2
 △; raw manganese nodule
 ◇; activated carbon

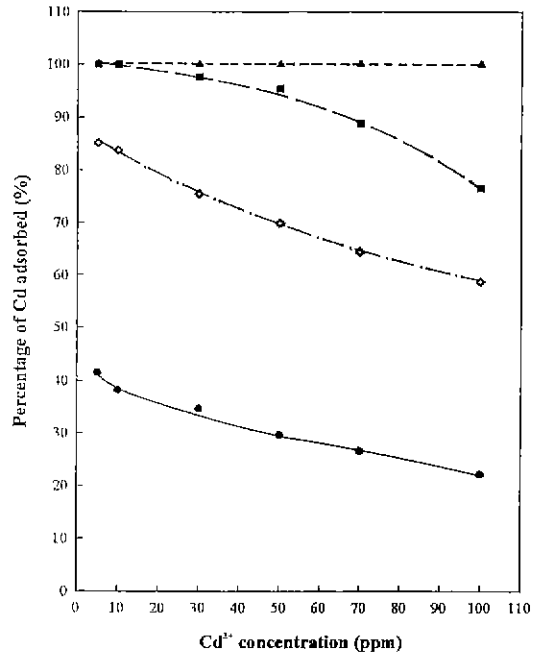


Fig. 3. Percentage of Cd²⁺ ions adsorbed on leached residue, residue-raw manganese nodule mixing, raw nodule, activated carbon as a function of Cd²⁺ concentration (0.1 M NaNO₃, pH 4.5, 30°C, reaction time 32 hr)
 ●; leached residue
 ■; leached residue : raw manganese nodule=3:2
 △; raw manganese nodule
 ◇; activated carbon

4. 결과 및 고찰

잔사, 잔사-생단괴 혼합, 생단괴, 활성탄을 흡착제로 사용하였을 때 카드뮴의 초기 농도에 따른 흡착량과 흡착성을 도시한 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 이에 따르면 흡착질의 초기농도가 증가함에 따라 그 흡착량이 증가하였으며, 흡착성은 점차로 감소하는 경향을 보였다. 생단괴의 경우, 뛰어난 흡착성으로 100 ppm의 범위 내의 실험한 농도에 대해 100%제거효율을 보였다. 따라서 여러 등온흡착식에 적용을 하기 위해서 125, 150, 175, 200 ppm의 카드뮴 인공폐수와 추가로 반응을 살펴보았다. 잔사-생단괴 혼합, 잔사, 활성탄을 흡착제로 하여 100 ppm의 카드뮴 용액을 제거하였을 때 각각 77, 58.5, 23%의 흡착성을 보였다.

이와 같은 경향을 보이는 흡착제와 카드뮴 폐수의 반응계에서 흡착제 표면과 카드뮴 이온간의 상호작용을 규명하기 위한 하나의 수단으로 Freundlich, Langmuir, Temkin 등

은흡착식에 실험결과를 적용하여 Fig. 4~7에 도시하였다. 또한 이의 비교를 용이하게 하기 위해 Table 2에 각 등온흡착식의 주요한 상수와 직선성에 대한 상관계수를 나타내었다. 실험을 통한 카드뮴 흡착반응 결과는 Freundlich 와 Langmuir 등온흡착식에서 선형성을 보였다.

일반적으로 Freundlich식에서 k값이 커지면 흡착제의 흡착능력이 큼을 의미한다. 1/n 경우는 등온흡착식의 기울기에서 구할 수 있는데, 1/n의 값이 0.1~0.7 일 때 흡착이 쉽고 오래 지속되므로 효과적이며, 1/n값이 2 이상인 경우에는 흡착이 매우 어렵다고 알려져 있다. 즉, 흡착제의 양을 증가시켜도 흡착질의 농도가 저하됨에 따라 흡착량이 크게 감소되는 것이다.¹⁵⁾ 본 실험에서 잔사, 잔사-생단괴 혼합, 생단괴, 활성탄의 k의 값(Fig 4)은 각각 0.10, 3.48, 11.72, 0.57로 생단괴의 흡착능이 제일 큰 것을 알 수 있었다. 또한 k값을 통해 잔사와 생단괴를 혼합한 시료의 흡착능을 고려해 볼 때 활성탄에 비해 혼합시료가 6 배정도 그 효과가 뛰어난 것을 알 수 있다. 결과적으로 흡착제로

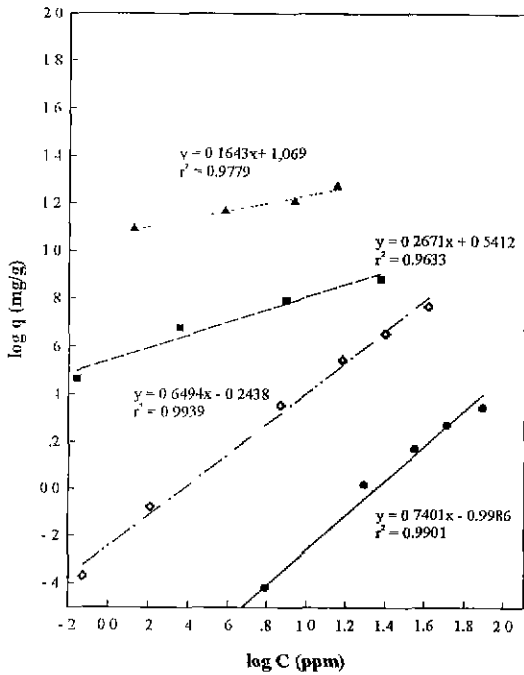


Fig. 4. Linearized Freundlich isotherm for Cd²⁺ ion on leached residue, residue-raw manganese nodule mixing, raw nodule, and activated carbon. (0.1 M NaNO₃, pH 4.5, 30°C, reaction time 32 hr)

- ; leached residue
- ; regression of leached residue
- ; leached residue : raw manganese nodule=3:2
- · - ·; regression of leached residue : raw manganese
- ◇; activated carbon
- · - ·; regression of activated carbon
- △; manganese nodule
- · · ·; regression of manganese nodule

이용한 시료 중 잔사를 제외한 시료에 대해 1/n 값이 모두 0.1~0.7 범위에 속하므로 간접적으로 그 흡착이 쉽게 일어남을 알 수 있었다.

그러나 Freundlich 등온흡착식은 흡착능의 평가와 그 강도를 판단하는 지표로 이용될 수 있지만 물리적인 기초에 대한 개념이 결핍되어 있어 카드뮴과 흡착제간의 흡착메커니즘을 규명하는 데는 무리가 있는 것으로 사료된다.

한편 Langmuir의 등온흡착식의 경우(Fig. 5와 6)는 본 실험계에서와 같이 등온흡착선이 선형적으로 나타나는 경우에 흡착의 주원인을 흡착제의 분배로 두고 있으며, 이때 용질간의 비경쟁적인 흡착이 일어나는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 반대로 만약 Langmuir의 등온흡착식이 비선형으로 나타났다면, 용질에 의해 흡착 site가 많이 포화된 상태

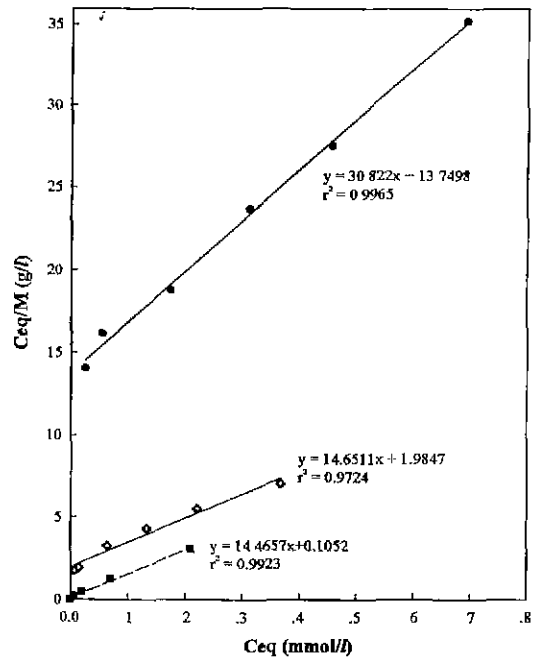


Fig. 5. Linearized Langmuir isotherm for Cd²⁺ ion on leached residue, residue-raw manganese nodule mixing, and activated carbon. (0.1 M NaNO₃, pH 3.5, 30°C, reaction time 32 hr)

- ; leached residue
- ; regression of leached residue
- ; leached residue : raw manganese nodule=3:2
- · - ·; regression of leached residue : raw manganese
- ◇; activated carbon
- · - ·; regression of activated carbon

에서는 흡착질 간의 정전기적인 상호반발력을 일으키는 흡착 site의 에너지의 불균등이 발생하여 등온흡착선이 비선형적으로 나타나게 된다.¹⁷⁾ 본 연구의 실험농도 범위에서는 비교적 선형성을 나타냄으로서 본 실험과 같은 저농도에서는 카드뮴 이온이 단분자층을 형성하면서 흡착하며, 카드뮴 이온간의 다른 경쟁은 존재하지 않는다고 유추할 수 있다.

흡착질이 단분자층을 형성하며 흡착될 때, 최대 흡착량인 X_m은 Freundlich 등온흡착식을 통해 구한 흡착능 k의 경향과 마찬가지로 생단괴의 값이 0.1628로 가장 큰 값을 보이며 잔사-생단괴 혼합, 활성탄, 잔사 순으로 최대 흡착량이 감소하였다.

Temkin 등온흡착식에 적용한 결과(Fig. 7)는 Freundlich나 Langmuir 등온흡착식에 비해 선형성이 떨어지며, 생단괴를 제외한 나머지 시료에 대해서는 비선형성을 보임을 알 수 있

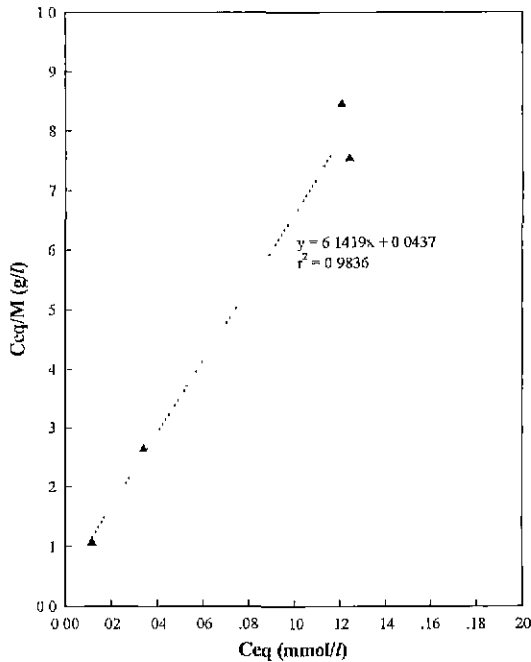


Fig. 6. Linearized Langmuir isotherm for Cd²⁺ ion on raw manganese nodule (0.1 M NaNO₃, pH 4.5, 30°C, reaction time 32 hr).

다. 이는 Temkin 등온흡착식의 가정인 간접적인 흡착질과 흡착질의 상호작용이 흡착계에 영향을 미친다는 언급이 본 실험계에서는 맞지 않는 것을 확인해 주는 것이다. 즉, 흡착열이 표면의 덮힘이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다거나 흡착층 분자의 흡착열이 흡착질간의 상호작용으로 인하여 덮힘율에 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 현상을 본 실험계에서는 뚜렷이 관찰할 수 없었으며, 실험의 농도범위에서는 흡착질간의 상호작용과 표면의 불균일성으로 인한 흡착성에 미치는 영향이 적은 것으로 사료된다.

5. 결 론

1. 카드뮴 이온의 초기농도가 증가함에 따라 그 흡착량이 증가 하였으나 그 흡착성은 점차로 감소하였다.
2. Freundlich 등온흡착식에 적용한 결과 4 종류의 흡착제 모두가 1/n값이 0.1~0.7범위에 속 하며 이를 통해 흡착이 쉽게 일어남을 알 수 있다. 또한 흡착성을 평가하는 k의 값은 생 단괴 > 잔사-생단괴 혼합 > 활성탄 > 잔사의 순서로 감소함을 알 수 있었다.
3. 실험한 범위의 농도에서 Langmuir 등온흡착선이 비교

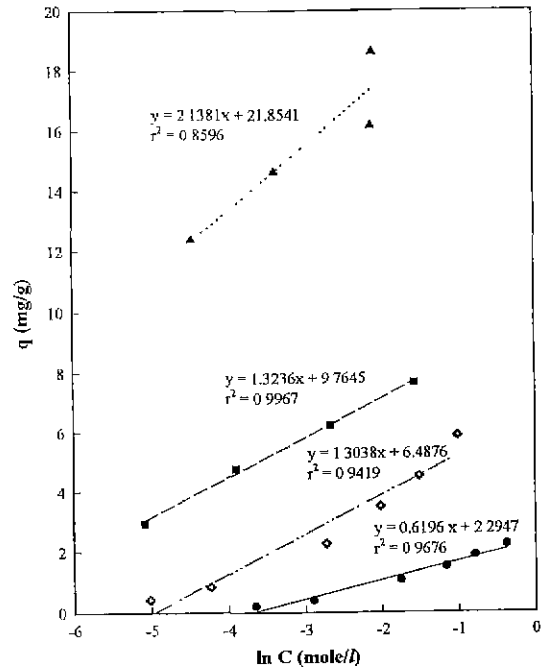


Fig. 7. Linearized Temkin isotherm for Cd²⁺ ion on leached residue, residue-raw manganese nodule mixing, raw nodule, and activated carbon (0.1 M NaNO₃, pH 4.5, 30°C, reaction time 32 hr)

- ; leached residue
- ; regression of leached residue
- ; leached residue : raw manganese nodule=3:2
- ; regression of leached residue : raw manganese
- ◇ ; activated carbon
- - ; regression of activated carbon
- ▲ ; manganese nodule
- ; regression of manganese nodule

적 선형성을 나타냄으로 해서 본 실험계와 같은 저농도에서는 단분자층을 형성하면서 흡착이 일어나며 카드뮴 이온간의 다른 경쟁은 존재하지 않는다고 할 수 있다.

4. Temkin식에 적용한 결과는 Freundlich나 Langmuir 등온흡착식에 비해 선형성이 떨어지며, 오히려 생단괴를 제외한 나머지 세 시료에 대해서는 비선형성을 보였다. 이는 본 실험의 농도범위에서는 흡착질간의 상호작용과 표면의 불균일성으로 인한 흡착성에 미치는 영향이 적은 것으로 사료된다
5. 심해저 망간단괴와 잔사-생단괴의 혼합은 기존에 사용되고 있는 활성탄에 비해 뛰어난 흡착성을 보임으로서 카드뮴 폐수처리시 흡착제로의 활용이 가능할 것으로 보인다.

Table 2. The comparison with the adsorption isotherm

(a) Freundlich Isotherm

	Leached residue	Leached residue-raw manganese nodule mixing	Manganese nodule	Activated carbon
k	0.1003	3.477	11.722	0.5704
1/n	0.7401	0.2671	0.1643	0.6494
r ²	0.9901	0.9633	0.9779	0.9939

(b) Langmuir Isotherm

	Leached residue	Leached residue-raw manganese nodule mixing	Manganese nodule	Activated carbon
X _m	0.0324	0.0691	0.1628	0.0683
b	2.2416	137.5067	140.5469	7.3820
r ²	0.9965	0.9923	0.9836	0.9724

(c) Temkin Isotherm

	Leached residue	Leached residue-raw manganese nodule mixing	Manganese nodule	Activated carbon
a	0.6196	1.3236	2.1381	1.3038
b	40.59	1599	27482	144.9
r ²	0.9676	0.9967	0.8596	0.9419

참고문헌

1. 홍승용, 김정국 : "심해저 자원개발론", 서울프레스, 316 (1993).
2. 한국자원연구소 : "망간단괴의 내부구조 특성에 관한 연구", 7-9 (1993).
3. 정현생 외5 : "심해저 망간단괴 처리기술 기초조사 연구", 한국자원연구소, 34-51 (1992).
4. 상공자원부, "93 심해저 광물 자원 탐사 용역 보고서" (1993).
5. K.M. Parida, B. Goral and N.N. Das : "Studies in Indian

ocean manganese nodule", Journal of colloid and interface science 187, 375-380 (1997).

6. P.W. Atkins : "Physical chemistry", W.H. Freeman and Company, 884-890 (1990).
7. Frank L. Slejko : "Adsorption technology : A step by step approach to process evaluation and application", Marcel Dekker, Inc., 9-14 (1985).
8. 박경호, 노범식, 김동진, 손정수 : "중금속 흡착제로서 망간단괴의 이용방안", 심해저 망간 단괴 처리기술 워크샵 4-1~4-24 (1996).
9. Richard I. Masel : "Principles of adsorption and reaction on solid surfaces", John Wiley & Sons. Inc., 235-303 (1996).
10. 이종은 : "천연 고령토의 폐수 중 납 흡착에 관한 연구", 한국환경위생학회지, 제21권, 제 3호, 77-86 (1995).
11. 박경각 : "물리화학", 탐구당, 168-176 (1994).
12. 전학제 : "축매개론", 한림원, 14-56 (1995).
13. Kulamana Parida, Pramoda Kumar Satapathy, Akshaya Kumar Sahoo and Nigamananda Das : "Studies on Indian ocean manganese nodule", Journal of colloid and interface science 173, 112-118 (1995).
14. Kawahara. Masayasu, Mitsuo, Toshiharu : "Dilute sulfuric acid leaching of manganese nodules using hydrogen peroxide as a reductant", Shigen to Sozai 108, n. 5, 395-401 (1992).
15. 임성훈, 정문식, 박석환 : "커피찌끼기를 이용한 폐수 중의 Pb, Cr, Cd의 제거에 관한 연구", 한국환경위생학회지, 제21권, 제1호, 21-28 (1995).
16. J.A. Smith, P.R. Jaffe, and C.T. Cluou : "Effect of ten quaternary ammonium cations on tetra chloromethane sorption to clay from water", Environ. Sci. Technol., v. 24, n. 8, 1167-1172 (1990).
17. B.J. Brownawell, H. Chen, J.M. Collier. and J.C. Westall : "Adsorption of organic cations to natural materials", Environ., Sci., Techno., v. 24. n 8, 1234-1241 (1990).