

흡착제의 흡착특성 규명을 위한 흡착모델의 적용성 평가(1)-흡착등온식을 이용한 평가 Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents(1)

나춘기 · 한무영* · 박현주*[†]

Choon-Ki Na · Moo-young Han* · Hyun-Ju Park*[†]

목포대학교 환경공학과 · *서울대학교 건설환경공학부

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

*Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

(2011년 8월 7일 접수, 2011년 8월 29일 채택)

Abstract : The objectives of this study were to evaluate the applicability of adsorption models for adsorption properties of adsorbents. For this study, adsorption experiment of NO₃⁻ ion using anion exchange resin has been investigated under adsorption equilibrium and kinetic in batch process. Adsorption equilibrium experiment were carried out that two conditions is change of adsorbate concentration and change of adsorbent weight. Experiment results have been analyzed by adsorption isotherm models, energy models and kinetic models. Under the condition of change of adsorbate concentration was best described by Sips and Redlich-Perterson isotherm models. However case of change of adsorbent weight was described by Langmuir isotherm models. It seems reasonable to assume that isotherm model was dominated by multiple mechanism according to experiment condition.

Key Words : Sorption Equilibrium, Sorption Isotherms, Anion Exchange, Nitrate Nitrogen

요약 : 본 연구는 흡착제의 흡착특성을 이해하는데 이용되는 각종 흡착모델의 적용성을 평가하는데 목적이 있다. 이를 위해 상용의 음이온교환수지(PA-308)를 이용하여 NO₃⁻에 대한 흡착특성을 회분식 실험을 통해 조사하였다. 흡착등온과 흡착속도 실험결과는 일반적으로 널리 이용되고 있는 다양한 흡착등온식과 반응속도식을 통해 모델화하였다. 흡착평형실험은 흡착등온식을 적용하는데 있어 실험조건이 미치는 영향을 확인하기 위해 흡착제의 투여량을 일정한 값으로 고정하고 흡착질의 농도변화에 따른 조건과 흡착질의 농도를 일정한 값으로 고정하고 흡착제의 투여량 변화에 따른 조건으로 나누어 수행하였다. 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서의 흡착평형은 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식을 결합한 형태의 Sips 흡착등온식과 Redlich-Perterson 흡착등온식에 의해 수식화가 가능하였다. 한편, 흡착제의 무게를 변화시키는 조건에서의 흡착평형은 단층 흡착, 균일표면을 가정하는 Langmuir 흡착등온식과 잘 일치하는 경향을 보였다. 이상의 결과는 NO₃⁻에 대한 음이온교환수지의 흡착 메커니즘이 흡착실험 조건에 의해 달라질 수 있음을 시사한다.

주제어 : 흡착평형, 흡착등온, 음이온교환, 질산성 질소

1. 서론

이온교환법과 흡착법은 질소·인 또는 중금속 등과 같은 이온성 물질의 동시제거가 가능하면서도 기후 및 농도에 관계없이 처리효율이 비교적 일정하고, 부생독성물질을 생성시킬 위험성이 없다는 장점을 가지고 있다.^{1,2)} 따라서 이온교환법 또는 흡착법은 기존의 생물학적 처리공정과 연계한 고도처리형 hybrid system을 구축하는데 있어 가장 단순하고 안정적인 단위공정의 하나가 되고 있다.^{3,4)}

이에 따라 현재 이온교환법은 정수시스템은 물론 하·폐수 중의 중금속, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 인산성 인 및 휘발성 유기화합물 등의 제거방법으로도 그 활용범위가 확대되고 있다. 따라서 효율성, 경제성 및 작업의 편리성 등의 측면에서 가장 실용적이며 현실적으로 접근 가능한 흡착공정을 보다 효율적으로 설계하고 운용하기 위해서는 흡착메커니즘에 대해 체계적인 이해가 필요하다.

일반적으로 흡착제의 성능은 흡착평형을 기반으로 하는

흡착등온식을 이용하여 평가하고 있다. 흡착등온식은 일정한 온도에서 흡착질의 평형농도와 흡착제의 단위 그램당 평형흡착량의 관계를 나타내는 것으로 이를 이용하여 흡착메커니즘을 규명하기 위하여 Langmuir,⁵⁾ Freundlich,⁶⁾ Elovich,⁷⁾ Sips,⁸⁾ Dubinin-Radushkevich,⁹⁾ Temkin 등온식¹⁰⁾ 등 수많은 모델이 개발, 제시되었다. 현재 이들 모델들은 흡착제 또는 흡착질의 흡착성능과 흡착메커니즘을 규명하는데 있어 필수적으로 활용되고 있다. Hahn 등은¹¹⁾ 활성탄에 의한 은의 흡착에 관한 연구에서 흡착질의 농도를 변화시켜 실험하고 그 결과를 Langmuir와 Freundlich 등온식을 적용하였고, 옥 등은¹²⁾ 활성탄에 의한 Cu, Zn, Cd 이온의 흡착특성에 관한 연구에서 흡착제의 투여량(무게)을 변화시키는 방법으로 흡착평형실험을 실시하고 그 결과가 Freundlich 등온식에 잘 적용된다는 결론을 얻었다. 또한 Rengaraj 등은¹³⁾ 이온교환수지를 이용한 Cu 이온 제거에 관한 연구에서 흡착질의 농도를 변화시키는 조건으로 실험하여 Temkin 등온식을 적용하였고, Hamdaoui는¹⁴⁾ cedar sawdust와 crushed brick에 대

[†] Corresponding author E-mail: narjjis@hanmail.net Tel: 02-880-4321 Fax: 02-885-7375

한 메틸렌블루의 흡착에 관한 연구에서는 흡착제의 투여량을 변화시켜 Langmuir, Freundlich, Elovich와 Temkin 모델을 적용시키는 등 각 흡착제의 최대 흡착량 및 흡착특성을 규명하는 연구에서 다양한 실험방법과 흡착모델이 적용되고 있다.

특히 수처리, 혼합가스 분리, 유기오염물질처리 등 다양한 분야에서 흡착공정이 이용되고 있으나 상업화된 정도에 비하여 공정에 대한 이론적인 연구가 미진한 상태에 머물러 있는 실정이다. 이는 흡착질과 흡착제간의 흡착평형관계를 적절히 나타내어 줄 수 있는 흡착등온식이 제시되어 있지 않으며 또한 대부분의 흡착계에는 흡착된 분자들의 비이상성이 존재하기 때문이다.¹⁵⁾ 따라서 정수 및 폐수처리공정에서 이온교환법 또는 흡착법이 보다 폭넓게 활용되기 위해서는 먼저 제거 대상 흡착질과 사용 가능 흡착제간의 흡착평형관계 및 흡착특성을 명확히 규명할 수 있는 흡착모델과 적용방법이 제시되어야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 흡착메커니즘이 뚜렷한 상용의 이온교환수지를 이용하여 NO₃⁻ 대한 흡착실험을 수행하고 그 결과를 각종 흡착등온식과 흡착속도모델에 적용시켜 그 유효성과 한계성을 검토하여 제시하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 시약

흡착제로 사용된 음이온교환수지는 삼양사의 styrene계 porous type 강염기성 음이온교환수지 PA308 (-N⁺(CH₃)₃Cl⁻; PA)을 전처리 과정없이 사용하였다. 실험에 사용된 이온교환 수지의 물성은 Table 2와 같다.

질산염원으로는 특급 KNO₃ (99%, (주)덕산)를 사용하였다. 흡착실험용 인공폐수는 먼저 적정량의 KNO₃를 탈이온수에 용해시켜 NO₃⁻ 이온의 농도를 측정하여 다음 그 값을 바탕으로 특정 농도가 되도록 탈이온수로 재희석하는 방식으로 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

흡착실험은 음이온교환수지의 NO₃⁻에 대한 흡착특성을 평가하기 위해 NO₃⁻를 함유하는 인공폐수를 대상으로 흡착평형실험과 흡착속도실험을 수행하였다.

흡착평형실험은 회전식 항온 진탕기를 이용하여 회분식으로 수행하였으며, 흡착제의 양은 고정시키고 흡착질의 농도를 변화시키는 등중량 조건의 흡착등온실험과 흡착질의 농도는 고정시키고 흡착제의 양을 변화시키는 등농도 조건의 흡착등온실험을 각각 실시하였다.

흡착질의 농도를 변화시키는 흡착등온실험은 NO₃-N 10~200 mg/L 함유하는 100 mL용액에 흡착제 1.0, 2.5, 5.0 g/L을 첨가하고 항온진탕기를 이용하여 온도 20℃에서 150 rpm으로 2시간 진탕하는 방법으로 실시하였다. 또한 흡착제 투여량(무게)을 변화시키는 조건에서의 흡착등온실험은

NO₃-N 100 mg/L를 함유하는 100 mL 용액에 0.1~2.0 g의 흡착제를 투여하는 조건에서 수행하였으며 이하 조건은 농도변화에서와 동일하게 진행하였다.

흡착량은 흡착실험이 완료된 후 용액 중에 잔류하는 흡착질의 농도를 측정하고 다음 식을 이용하여 구하였으며,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \tag{1}$$

여기서, q_e : 흡착평형 상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)

C_0 : 흡착질의 초기 농도(mg/L)

C_e : 흡착평형 후 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/L)

V : 용액의 부피(L)

W : 흡착제 투여량(g)

용액 중의 NO₃-N 농도는 수질오염공정시험법에 따라 전처리한 다음 UV spectrometer (Shimadzu UV-2410PC)를 이용하여 분석하였다.

흡착속도실험은 흡착반응시간에 따른 질산성질소의 흡착량을 측정하기 위해 NO₃-N 15, 31, 62, 124 mg/L를 함유하는 400 mL 용액에 흡착제 1.0 g씩 투여하고 반응온도 20℃에서 150 rpm의 속도로 교반하면서 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90분에서 각각 상등액 2 mL씩을 채취하는 방식으로 수행하였다. 각 흡착반응시간별로 채취된 상등액의 NO₃-N 농도를 분석하고 이를 초기 농도와 비교하여 흡착량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착질의 농도변화에 따른 등온흡착

흡착질의 농도변화를 바탕으로 하는 흡착등온실험은 흡착제(PA)의 양을 1.0 g/L, 2.5 g/L, 5.0 g/L로 각각 고정시키고 흡착질(NO₃-N)의 농도를 10~200 mg/L의 범위에서 다양하게 변화시키는 조건에서 수행하였다.

Fig. 1(a)는 NO₃-N의 초기농도(C_0)에 따른 음이온교환수지의 평형흡착량(q_e)변화를 나타낸 것으로, 음이온교환수지 투여량이 5.0 g/L인 경우에는 초기 NO₃-N와 흡착량의 관계가 직선에 가까운 선형적 관계를 보였으나, 음이온교환수지 투여량을 2.5, 1.0 g/L로 감소시킬 경우 로그곡선으로 변화되는 경향을 보였다. 특히, 1.0 g/L 투여하였을 경우 NO₃-N 초기농도 100 mg/L 정도에서 음이온교환수지의 흡착사이트가 흡착질에 의해 거의 포화되는 형태의 거동을 보였다. Fig. 1(b)는 NO₃-N의 평형농도(C_e)에 대한 음이온교환수지의 평형흡착량(q_e)을 나타낸 것이다. 음이온교환수지 투여량과 관계없이 로그곡선형태를 보였으며, 음이온교환수지의 양을 적게 투여할수록 더 포화되는 형태의 곡선을

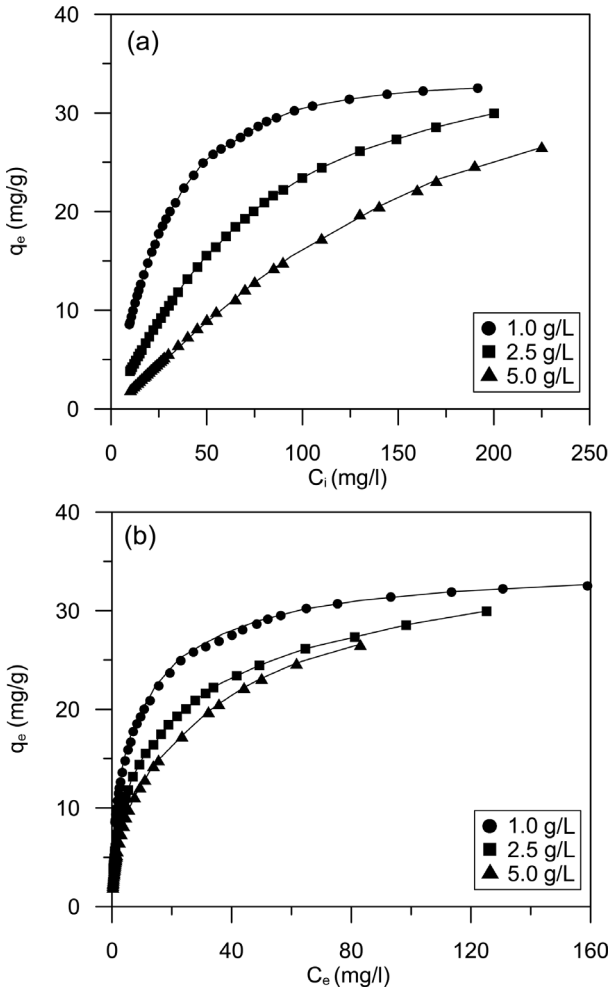


Fig. 1. Equilibrium adsorption amounts of NO₃-N on anion exchange resin according to initial concentration of adsorbate (a) and Equilibrium isotherm plots of NO₃-N ion by anion exchange resin (b).

보였다. 이 등온선의 형태는 Giles 등¹⁶⁾이 제시한 흡착평형 등온선의 분류에 따르면 L형(Langmuir형)에 속한다. L형 흡착등온선은 일반적으로 흡착제의 흡착사이트에 대해 용매와 흡착질간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제의 표면에 단층(monolayer)으로 흡착하는 경우에 나타나는 것으로 알려져 있다.

3.1.1. Langmuir 흡착등온식

Langmuir 흡착등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다는 모델을 기초로 하여 식을 도입한 것으로 Langmuir 흡착은 단분자층 흡착이라고 하며 Langmuir 흡착등온식은 Table 1에 나타난 바와 같이 다양한 형태의 직선식이 제안되어 있다. 그 중 Stum과 Morgan에 의한 직선식¹⁷⁾

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Langmuir-1}) \quad (2)$$

과 Weber에 의한 직선식¹⁸⁾

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \quad (\text{Langmuir-2}) \quad (3)$$

이 가장 널리 사용되고 있다.

본 연구의 흡착실험결과를 Langmuir 흡착등온식에 적용했을 때 직선을 나타낸다면 이 흡착실험에서 일어난 흡착은 Langmuir 등온식을 따른다고 할 수 있으며, 이 직선식의 기울기 또는 절편으로부터 구한 q_m값은 Langmuir 흡착량으로 사용 흡착제의 이론적인 최대 단분자층 흡착능을 나타낸다.

실험데이터를 Langmuir 흡착등온식에 적용한 결과, 전체 농도영역을 하나의 직선식으로 수렴하기 어려운 형태를 보여 본 연구의 실험결과를 Langmuir 흡착등온식으로 표현하기 곤란하였다. 그럼에도 불구하고 Langmuir 등온식의 5가지 직선표현방법 중 Weber의 직선식(Langmuir-2)이 상대적으로 가장 높은 R²값(0.9695~0.9981)의 범위를 보여 본 연구의 실험결과를 가장 잘 표현하였다.

Table 1. Linear forms of Langmuir isotherm model

Isotherm	Linear form	Plot	Parameters
Langmuir-1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	1/q _e vs. 1/C _e	
Langmuir-2	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b}$	C _e /q _e vs. C _e	
Langmuir-3	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q _e vs. q _e /C _e	q _m , b
Langmuir-4	$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bq_m$	q _e /C _e vs. q _e	
Langmuir-5	$\frac{1}{C_e} = bq_m \frac{1}{q_e} - b$	1/C _e vs. 1/q _e	

Table 2. Parameters calculated from Langmuir isotherm models

Isotherm	Parameter	1.0 g/L	2.5 g/L	5.0 g/L
Langmuir-1	q _m (mg/g)	27.03	18.15	13.37
	b(L/mg)	0.3866	0.5329	0.5216
	R ²	0.9496	0.9458	0.9655
Langmuir-2	q _m (mg/g)	33.33	29.85	27.78
	b(L/mg)	0.1648	0.1321	0.1330
	R ²	0.9981	0.9869	0.9695
Langmuir-3	q _m (mg/g)	29.01	22.03	19.52
	b(L/mg)	0.3192	0.3671	0.2930
	R ²	0.8725	0.7729	0.7686
Langmuir-4	q _m (mg/g)	30.14	24.35	22.63
	b(L/mg)	0.2785	0.2837	0.2252
	R ²	0.8725	0.7729	0.7686
Langmuir-5	q _m (mg/g)	27.79	19.14	14.19
	b(L/mg)	0.3569	0.4777	0.4747
	R ²	0.9496	0.9458	0.9655

Table 2는 각 선형식들의 기울기와 절편으로부터 구한 q_m 과 b 값을 보여주고 있다. 최대흡착량을 나타내는 q_m 값이 음이온교환수지 1.0 g/L을 투여하였을 경우에는 27.03~33.33 mg/g, 투여량 2.5 g/L의 경우 18.15~29.85 mg/g, 투여량 5.0 g/L의 경우 13.37~27.78 mg/g으로 산출되어 음이온교환수지의 투여량이 적을수록 q_m 값이 높게 나타나는 경향을 보였다.

3.1.2. Freundlich 흡착등온식

Freundlich 흡착등온식은⁶⁾ Langmuir 흡착등온식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식으로 흡착제에 흡착되는 흡착제의 양과 용액의 농도의 관계는 $q_e = K_F C_e^{1/n}$ 로 정의되며 양변에 로그를 취하여 1차식으로 변형할 수 있다.¹⁹⁾

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

여기서, q_e 는 흡착제 단위 중량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), K_F 와 n 은 Freundlich 상수이며, C_e 는 용액중의 평형 농도(mg/L)를 의미한다. Freundlich 흡착등온식 상수(K_F)는 흡착제의 흡착능에 대한 척도($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n 은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 n 이 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 n 이 1 이하인 물질은 난흡착성이다.²⁰⁾

본 연구의 흡착실험 결과에 대한 Freundlich 흡착등온식의 적용 결과는 Fig. 2에 제시하였다. K_F 값은 음이온교환수지 투여량 1.0 g/L일 때 $9.4839 \text{ mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$, 투여량 2.5 g/L일 때 $5.7840 \text{ mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$, 투여량 5.0 g/L일 때 $4.0012 \text{ mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ 로 산출되어 음이온교환수지 투여량이 적을수록 흡착능이 양호함을 나타내었다. Freundlich 흡착등온식에서 흡착강도를 나타내는 $1/n$ 값이 0.1~0.5 범위이면 흡착이 잘 일어나고 2 이상이면 흡착이 불량하다고 알려져 있

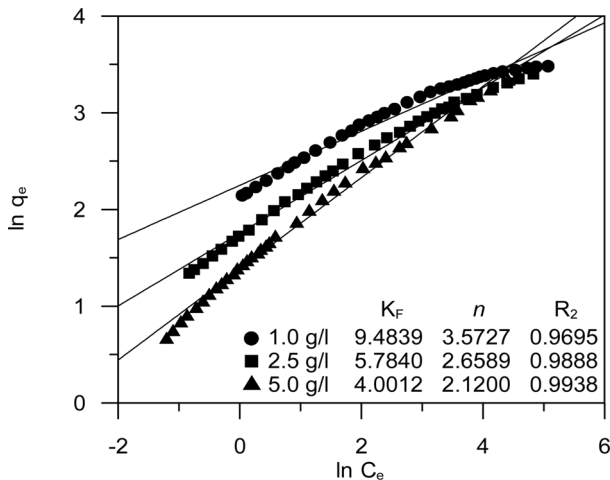


Fig. 2. Freundlich isotherm plots of $\text{NO}_3\text{-N}$ by anion exchange resin.

다. 또한 흡착강도($1/n$)값이 1 보다 클 경우에는 S형 등온 흡착특성을 갖게 되며, 1보다 적을 경우 L형의 등온흡착특성을 갖게 되고 1 일 경우에는 C형의 등온흡착특성을 갖는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 본 연구의 흡착실험결과에서 얻은 n 값은 음이온교환수지 투여량에 관계없이 모두 2보다 높은 값을 보여 흡착이 쉽게 일어나는 반응임을 알 수 있었다. 또한 음이온교환수지의 투여량이 1.0 g/L일 때 n 값이 3.6으로 가장 높은 값을 나타내 다른 투여량보다 더 용이한 조건에서 흡착반응이 진행되었음을 알 수 있었다.

3.1.3. Elovich 흡착등온식

Elovich 흡착등온식은 표면흡착에 널리 적용되어온 모델로써, 다층흡착으로 흡착과 함께 흡착 site가 지수적으로 증가한다는 가정의 흡착속도 원리에 근거한 식으로,⁷⁾ 이를 변수분리하고 양변에 로그를 취하여 1차식으로 변형하면

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (5)$$

과 같다. $\ln q_e/C_e$ 대 q_e 를 그래프에 도시하여 직선의 관계를 얻을 수 있다면 흡착현상이 Elovich 흡착등온식에 따른다고 볼 수 있으며, 그 직선식의 기울기와 절편으로부터 q_m 과 K_E 를 각각 구할 수 있다. 여기서 K_E 는 Elovich 상수(L/mg), C_e 는 용액중의 평형 농도(mg/L), q_e 는 평형 흡착량(mg/g), q_m 은 Elovich 최대 흡착능(mg/g)을 의미한다. 본 연구의 흡착실험 결과에 대한 Elovich 흡착등온식의 적용 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Elovich 흡착등온식을 적용한 결과에서 주목할 것은 음이온교환수지의 투여량에 관계없이 Elovich 흡착등온선의 R^2 값이 0.9695~0.9914로 높았음에도 불구하고 Elovich 흡착등온식으로부터 구한 Elovich 최대 흡착능(q_m)은 7.37~8.65 mg/g의 범위로 다른 흡착등온식으로부터 구한 q_m 값은 물론 흡착실험으로부터 얻은 평형 흡착량(q_e)에 비해서도 훨씬 낮은 값을 보였다. 이러한 현상

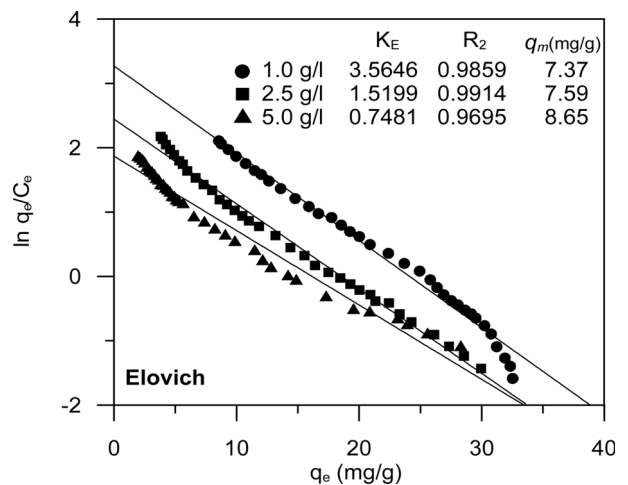


Fig. 3. Elovich isotherm plots of $\text{NO}_3\text{-N}$ by anion exchange resin.

은 다른 연구에서도 볼 수 있었는데 Hamdaoui와 Naffrechoux는²²⁾ 활성탄에 대한 폐놀의 흡착이 다층흡착의 의미를 내포하는 흡착사이트의 지수함수적 덮힘이라는 Elovich의 가정에 따르지 않으며, 그 원인으로 실험에서 사용한 농도범위가 적합하지 않았기 때문이라고 주장하였다.

결과적으로 Elovich 흡착등온식은 음이온교환수지에 의한 NO₃⁻의 흡착능 등 흡착평형에 대한 정보를 얻기에는 적합하지 않음을 알 수 있었다.

음이온교환수지에 대한 NO₃⁻의 흡착등온실험 결과를 Langmuir, Freundlich, Elovich 흡착등온식에 적용해 본 결과, 등온식의 형태가 단순하여 적용하기는 쉽지만 최대 흡착량을 나타내는 q_m값이 흡착등온식마다 차이가 많이 나는 것을 알 수 있었으며, 대체로 본 연구에서 사용한 농도범위 전체를 표현하기 보다는 저농도 영역과 고농도 영역의 농도구간에 따라 이원화되는 선형적 형태를 보였다. 이는 본 연구의 음이온교환수지에 대한 NO₃⁻의 흡착현상이 균일표면 또는 불균일표면, 단일층흡착 또는 다층흡착으로 대부분 하는 단일 흡착메커니즘을 바탕으로 제안된 Langmuir, Freundlich 및 Elovich 흡착등온식으로 수식화될 수 없음을 의미한다. 따라서 비교적 넓은 농도범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있도록 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 결합한 형태의 Sips 등온식과 Redlich-Perterson 등온식에 대한 검토가 필요하였다.

3.1.4. Sips 흡착등온식

Sips 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식을 조합한 경험적인 흡착등온식으로, 비교적 넓은 농도범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있는 등온식이다.⁸⁾ Sips 흡착등온식(식 (6))을 Stum and Morgan과 Weber의 직선식으로 변형하면 각각 다음 식과 같다.

$$q = \frac{q_m b C_e^\beta}{1 + b C_e^\beta} \quad (6)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e^\beta} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

$$\frac{C_e^\beta}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e^\beta + \frac{1}{q_m b} \quad (8)$$

여기서, b와 β는 Sips(Langmuir-Freundlich) 상수와 지수, C_e는 용액 중의 평형 농도(mg/L), q_e는 평형 흡착량(mg/g)을 의미한다. 지수 β값은 0 < β < 1의 범위를 갖는다. 다양한 지수 β값을 적용하여 C_e^β을 계산하고 이를 바탕으로 1/q_e 대 1/C_e^β 또는 C_e^β/q_e 대 C_e^β를 그래프 상에 도시하였을 때 직선관계를 얻을 수 있다면 본 연구의 흡착실험 결과가 그 β값을 갖는 Sips의 흡착등온식에 따른다고 할 수 있다. 따라서 그 직선식의 절편 또는 기울기로부터 최대흡착량을 나타내는 q_m값과 Sips 상수 b값을 얻을 수 있다.

음이온교환수지의 투여량이 1.0 g/L일 때 NO₃-N 평형농도 C_e의 지수 β값을 0.4~1.0의 범위에 걸쳐 적용하였으며, 각각의 결과를 식 (7)과 식 (8)식에 적용하여 Fig. 4(a)에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 지수 β값이 감소할수록 Sips 흡착등온선의 직선회귀상수 R²값이 점차 증가하다 β값 0.5에서 최대값을 보인 후 다시 감소하는 경향을 보였다. Fig. 5(a)는 지수 β값의 변화에 따른 직선회귀상수 R²값 및 최대흡착량 q_m값의 변화거동을 보여주고 있다. 가장 높은 R²값을 나타내는 최적의 지수 β값은 Stum과 Morgan의 직선식에서는 0.53, Weber의 직선식에서는 0.60으로 선형식에 관계없이 유사한 값을 보였다. 최적의 지수 β값을 토대로 작성한 직선회귀식의 기울기와 절편으로부터 구한 최대흡착량 q_m값은 각각 44.1 mg/L와 39.2 mg/L로 나타났다 (Table 3).

음이온교환수지의 투여량을 2.5 g/L로 증가시킨 경우 역시 평형농도 C_e의 지수 β값이 감소할수록 Sips 흡착등온선의 직선회귀상수 R²값이 점차 증가하다 β값 0.5에서 최대값을 보인 후 다시 감소하는 경향을 보였다(Fig. 4(b)). 가장 높은 R²값을 나타내는 최적의 지수 β값은 Stum과 Morgan의 직선식과 Weber의 직선식 모두에서 0.53으로(Fig. 5(b)) 음이온교환수지의 투여량 1.0 g/L인 경우와 같았다. 최적의 지수 β값을 토대로 작성한 직선회귀식의 기울기와 절편으로부터 구한 최대흡착량 q_m값은 각각 46.5 mg/L와 46.9 mg/L로 역시 선형식에 관계없이 거의 일정하였으나 음이온교환수지 투여량 1.0 g/L인 경우에 비해 다소 높게 나타났다(Table 3).

음이온교환수지의 투여량을 5.0 g/L로 증가시킬 경우 역시 선형식에 관계없이 지수 β값이 감소할수록 Sips의 흡착등온선의 직선회귀상수 R²값이 점차 증가하는 경향을 보이다가 β값 0.6에서 최대값을 보인 후 다시 감소하는 공통된 특성을 나타냈다(Fig. 4(c)). 최적 β값은 Fig. 5(c)에 나타낸 바와 같이 Stum과 Morgan의 직선식에서는 0.59, Weber의 직선식에서는 0.63로 나타나 선형식에 따라 약간 차이를 보였다. 또한 각각의 최적 β값에서 구한 최대흡착량 q_m값은 Stum과 Morgan 직선식의 경우 38.9 mg/g, Weber 직선식의 경우 51.5 mg/g으로 선형식에 따라 그 차이가 크게 나타났다(Table 3).

이상의 결과로 미루어 볼 때, 비록 음이온교환수지의 투여량에 따라 지수 β값과 최대흡착량 q_m이 다소 차이가 있지만, Sips 흡착등온식은 단일 흡착메커니즘을 바탕으로 하

Table 3. Parameters calculated from Sips isotherm models

Isotherm	Parameter	1.0 g/L	2.5 g/L	5.0 g/L
Sips-1	β	0.53	0.53	0.63
	R ²	0.9995	0.9999	0.9993
	q _m (mg/g)	44.1	46.5	38.9
Sips-2	β	0.60	0.53	0.59
	R ²	0.9993	0.9995	0.9905
	q _m (mg/g)	39.2	46.9	51.5

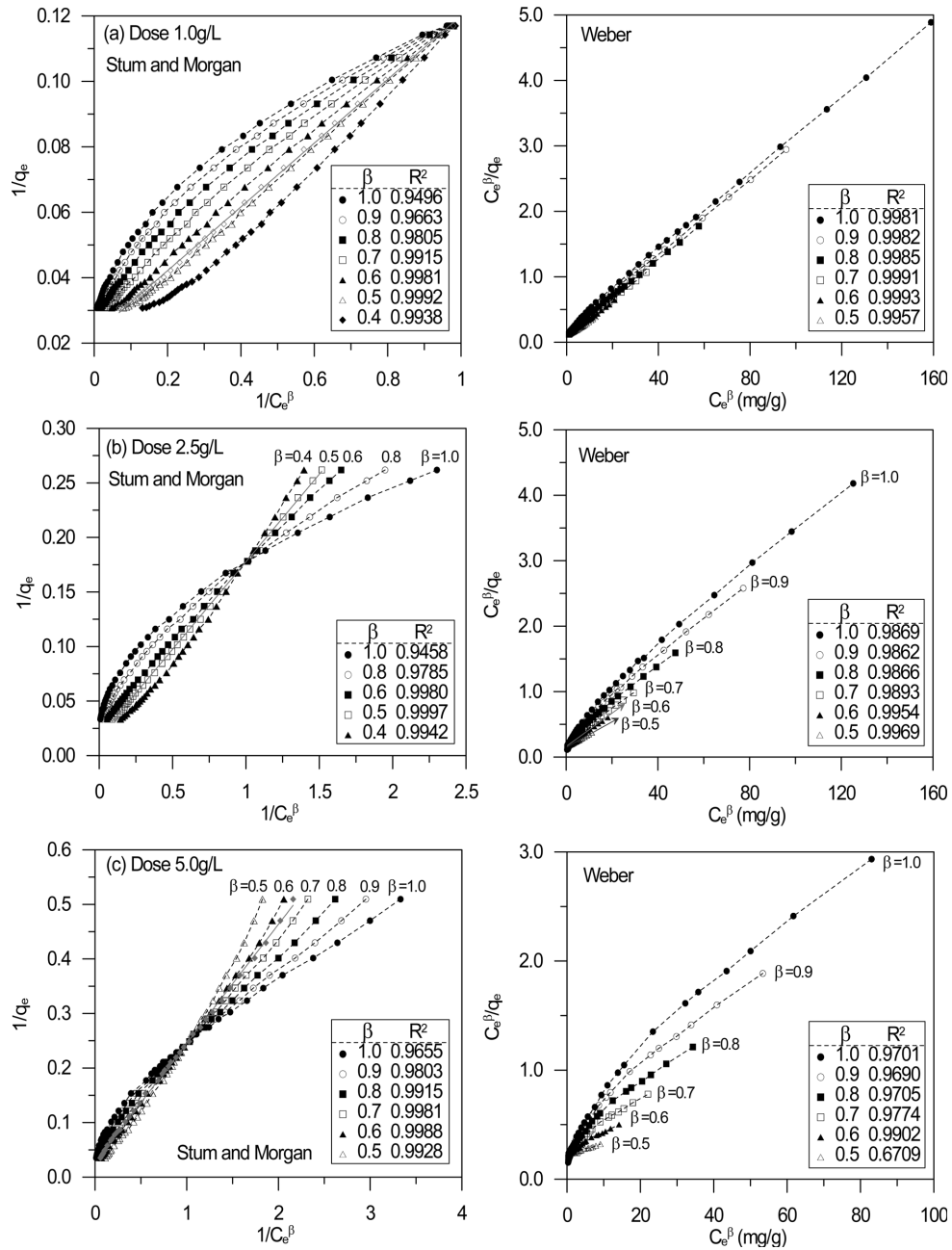


Fig. 4. Sips isotherm plots for adsorption of NO₃-N on anion exchange resin.

는 Langmuir 흡착등온식 또는 Freundlich 흡착등온식에 비해 본 연구의 실험결과를 보다 잘 설명하고 있음을 알 수 있다. 또한 이러한 결과는 음이온교환수지에 의한 NO₃⁻의 흡착메커니즘이 흡착질의 농도범위에 따라 달라짐을 의미한다. 즉, 음이온교환수지에 의한 NO₃⁻의 흡착특성이 흡착질인 NO₃-N의 농도에 따라 Langmuier의 균일표면-단일층 흡착과 Freundlich의 불균일표면-다층흡착으로 변화되는 이원적 흡착메커니즘에 의해 지배되고 있다고 판단할 수 있다.

3.1.5. Redlich-Perterson 흡착등온식

Redlich-Perterson 흡착등온식은²³⁾ 평형농도가 극히 저농도인 범위에서 선형등온식, 고농도의 범위에서 Freundlich 흡

착등온식 그리고 지수 β값이 1인 경우에는 Langmuir 흡착등온식으로 전환되는 특징이 있으므로 실험자료들을 비교적 폭 넓게 해석할 수 있다.²⁴⁾ Redlich-Perterson 흡착등온식을 Weber의 직선식으로 변형하면 다음과 같다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_R}{K_R} C_e^\beta + \frac{1}{K_R} \tag{9}$$

여기서, K_R 과 a_R 는 Redlich-Perterson 상수, C_e 는 용액 중의 평형농도(mg/L), β는 Redlich-Perterson 지수, q_e 는 평형 흡착량(mg/g)이다. 식 (9)에 나타난 바와 같이 Redlich-Perterson 흡착등온식은 3개의 변수 K_R , a_R , β를 가지는 등온식이기

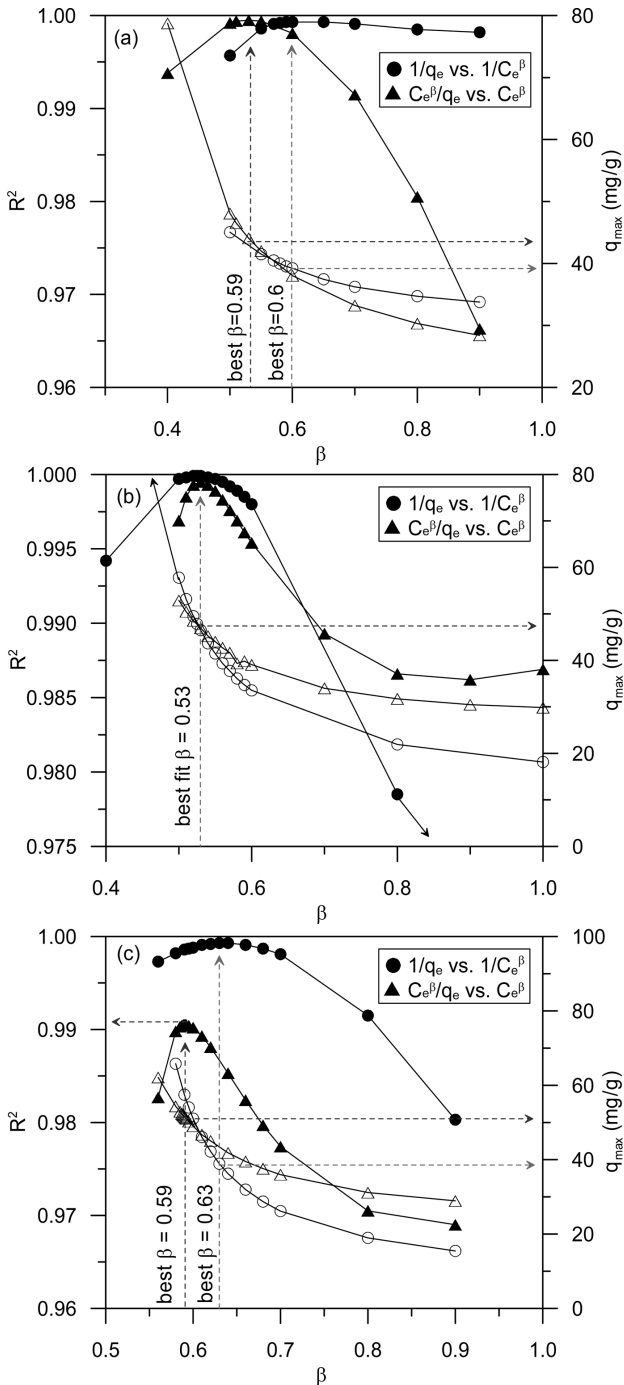


Fig. 5. Variation in goodness-of-fit (R^2) of Sips isotherm and maximum adsorption capacity (q_m) depending on exponent β values, (a) 1.0 g/L, (b) 2.5 g/L, (c) 5.0 g/L of adsorbent dose.

때문에 C_e/q_e 대 C_e^β 의 그래프를 이용하여 흡착상수를 직접 구할 수 없다. 따라서 Sips 흡착등온식에서와 같은 방법으로 평형농도 C_e 의 지수 β 값을 0.5~1.0의 범위에서 변화시킨 다음 C_e/q_e 대 C_e^β 의 그래프를 도시하고 그 직선회귀식의 기울기와 절편으로부터 K_R 과 a_R 를 구한 후, 이들 3개의 변수를 위의 식 (9)에 대입하여 이론적 q_e 를 구하고 이를 실험값과 비교하는 방법으로 최적의 β 값을 산출하였다. 본

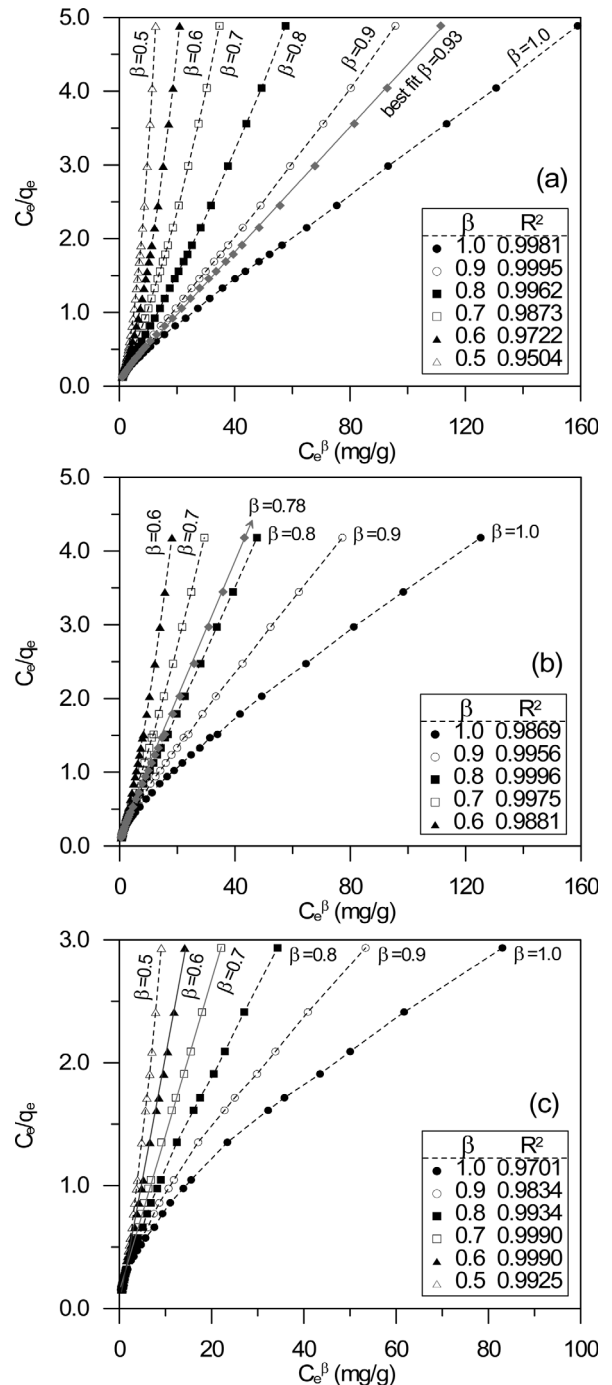


Fig. 6. Redlich-Perterson isotherm plots for adsorption of NO_3-N on anion exchange resin, (a) 1.0 g/L, (b) 2.5 g/L, (c) 5.0 g/L of adsorbent dose.

연구의 흡착등온실험에서 얻은 평형농도 C_e 값을 0.5~1.0의 지수 β 값을 이용하여 변환한 다음 Redlich-Perterson 흡착등온식에 적용한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6(a)는 음이온교환수지의 투여량이 1.0 g/L일 때 질산성 질소의 Redlich-Perterson 흡착등온식으로 β 값 0.93에서 가장 높은 R^2 값을 갖는 직선을 이루었다. 이 직선식의 기울기와 절편으로부터 각각 10.46 L/mg과 0.513 L/mg의

K_R 과 a_R 값을 구할 수 있었다. 이들 변수값을 식 (8)에 대입하여 각 C_e 에 대한 이론적 q_e 값을 구하고 이를 실험값 q_e 와 비교한 결과

$$q_{e(theoretical)} = 1.0051 \times q_{e(experimental)}$$

$R^2 = 0.9925$ 인 선형적 관계를 얻을 수 있었다.

한편 음이온교환수지의 투여량을 2.5 g/L으로 증가시킬 경우에는 β 값 0.78에서 가장 높은 R^2 값을 갖는 직선을 이루었으며, 그 직선식으로부터 구한 K_R 과 a_R 값은 각각 10.68 L/mg과 0.972 L/mg이었다. 이들 변수값을 이용하여 구한 이론적 q_e 값과 실험값 q_e 는

$$q_{e(theoretical)} = 1.0256 \times q_{e(experimental)}$$

로 R^2 값 0.9978의 높은 상관성을 보였다(Fig. 6(b)).

음이온교환수지의 투여량을 5.0 g/L으로 증가시킬 경우 (Fig. 6(c))에는 β 값 0.70에서 가장 높은 R^2 값을 갖는 직선을 이루었으며, 그 직선식으로부터 구한 K_R 과 a_R 값은 각각 7.75 L/mg과 0.95 L/mg, 이들 변수값을 이용하여 구한 이론적 q_e 값과 실험값 q_e 는

$$q_{e(theoretical)} = 1.0466 \times q_{e(experimental)}$$

의 선형적 관계($R^2 = 0.9981$)를 보였다.

이상의 결과들은 음이온교환수지에 의한 NO_3^- 의 흡착거동이 본 연구에서 사용한 흡착질의 농도범위에서 Redlich-Perterson 흡착등온식에 의해 수식화가 가능함을 시사한다. 다만, 음이온교환수지의 투여량이 증가할수록 최적의 β 값을 갖는 Redlich-Perterson 흡착등온선으로부터 구한 이론적 q_e 와 실험값 q_e 간의 회귀직선의 기울기가 1.0051에서 1.0466으로 증가하는 경향을 보여 Redlich-Perterson 흡착등온식을 적용하는데 있어 흡착제의 투여량이 제한요소로 작용할 수 있음을 시사하였다. 그럼에도 불구하고 각 음이온교환수지의 투여량별 흡착평형농도 실험값과 Redlich-Perterson 흡착등온식으로부터 얻은 흡착평형농도 이론값이 매우 높은 상관성을 보여 준다는 사실은 Sips 흡착등온식과 함께 본 연구에서 사용한 음이온교환수지의 NO_3^- 흡착거동이 단일 흡착메커니즘에 의해 지배되지 않고 흡착질인 NO_3^- 의 농도에 따라 흡착메커니즘이 달라지는 복수의 흡착메커니즘에 의해 지배되고 있음을 입증하고 있다. 또한 Redlich-Perterson 흡착등온식은 Sips 흡착등온식과 달리 흡착제 투여량이 감소할수록 지수 β 값이 1에 가까워지는 경향이 뚜렷하다는 사실로 미루어 흡착제의 투여량이 적을수록 그 흡착메커니즘이 Langmuir 흡착등온식에 가까워짐을 추론할 수 있게 하였다.

3.2. 흡착제의 투여량 변화에 따른 등온흡착

흡착제 투여량을 변화시키는 조건에서의 흡착등온실험은 흡착질(NO_3^- -N)의 농도를 100 mg/L로 고정시키고 흡착제

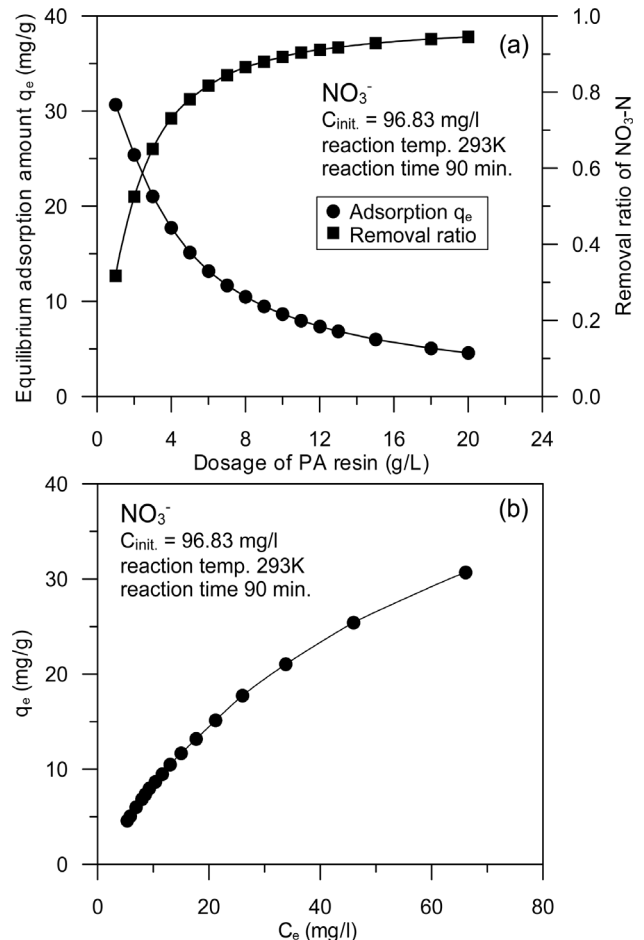


Fig. 7. Variation in adsorption amounts and removal ratios of NO_3^- (a) and Plot of q_e vs. C_e in NO_3^- -N (b) adsorption depending on different dosage of anion exchange resin.

(PA)의 투여량을 1.0~20 g/L의 범위로 변화시키는 조건에서 수행하였다.

Fig. 7(a)는 음이온교환수지의 투여량에 따른 NO_3^- -N의 평형흡착량 및 흡착제거율을 나타낸 것으로, 투여량이 증가함에 따라 평형흡착량은 지수함수적으로 감소하는 반면, 흡착제거율은 대수함수적으로 증가하는 형태를 나타내었다. 이는 흡착제의 투여량이 증가함에 따라 용액 중에 잔존하는 흡착질의 농도가 감소하면서 흡착제의 흡착사이트에 대해 탈이온교대 성분과 흡착질간은 물론 용매와 흡착질간의 경쟁이 기하급수적으로 커지기 때문으로 생각된다. Fig. 7(b)는 NO_3^- -N의 평형농도(C_e)에 대한 음이온교환수지의 평형흡착량(q_e)을 나타낸 것으로 대체로 로그곡선에 근접하는 형태를 보였다.

일정농도의 흡착질을 대상으로 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서의 흡착현상을 해석하고 그 결과를 일정량의 흡착제를 바탕으로 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서의 흡착현상과 비교하기 위하여 상기의 흡착등온선을 다양한 흡착등온식에 적용시켜 보았다.

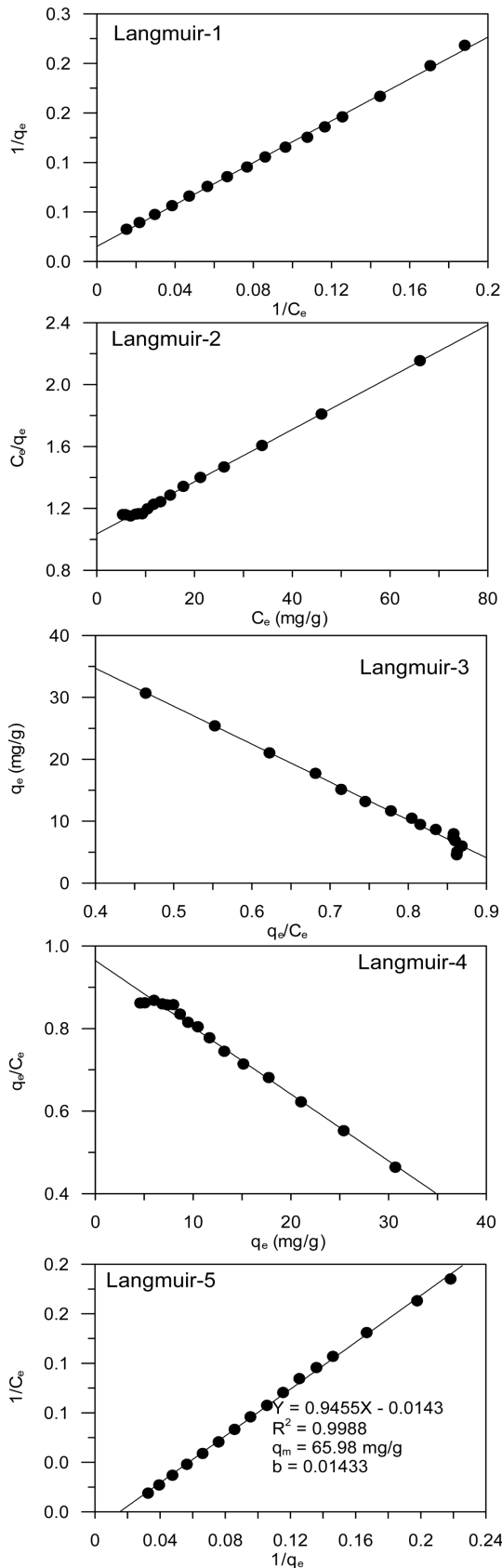


Fig. 8. Langmuir isotherm plots of NO₃-N by anion exchange resin with constant initial concentration of adsorbate and changing dosage of adsorbent.

3.2.1. Langmuir 흡착등온식

흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선을 Langmuir 흡착등온식에 적용한 결과는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선은 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선과는 달리 Langmuir 선형식 모두에서 양호한 직선관계를 이루어 Langmuir 흡착등온식과 잘 일치하였다. 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선의 경우 Weber의 직선식(Langmuir-2)을 제외하고 나머지 직선식들에서 선형화가 불가능하여 그 흡착현상을 Langmuir 흡착등온식으로 설명하기 어려웠다. 이와 달리 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선의 경우 Weber의 직선식 보다는 오히려 Stum과 Morgan의 직선식이 전체 실험범위와 잘 일치되는 특성을 나타내었다. 한편 Weber와 기타 직선식을 적용할 경우 흡착제의 투여량 10 g/L까지는 완벽하게 직선에 수렴되는 관계를 보였으나 10 g/L를 초과하는 조건에서는 직선으로부터 벗어나는 특성을 보여 흡착제의 투여량에 따라 서로 다른 흡착메커니즘이 작용하고 있음을 시사하였다.

이들 Langmuir 흡착등온식의 기울기와 절편으로부터 구한 q_m 과 b 값은 Table 4에 나타내었다. 최대 단일층 흡착량을 나타내는 q_m 값은 59.17~66.12 mg/g으로 산출되었으며, Langmuir 흡착등온식의 직선화 표현방식에 관계없이 모두 비슷한 q_m 값을 보였다. 그러나 이 값들을 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선을 Langmuir 흡착등온식에 적용했을 때의 q_m 값 13.37~33.33 mg/g은 물론 Sips의 흡착등온식으로부터 구한 q_m 값 38.9~51.5 mg/g과 비교하면 매우 큰 차이를 보이고 있어 흡착실험조건이 달라짐에 따라 그 결과도 매우 다르게 나타날 수 있음을 알 수 있다.

3.2.2. Freundlich 흡착등온식

흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선을 Freundlich 흡착등온식에 적용시켜 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 Fig. 9에 보여지듯이 Freundlich 흡착등온식 역시 Stum과 Morgan의 직선식을 제외한 Langmuir 흡착등온식에서와 마찬가지로 흡착제의 투여량 10 g/L를 기점으로 직선식이 이분화되는 경향을 보였다. 그럼에도 불구하고 전체 흡착제 투여량 범위를 모두 포함하는 Freundlich 흡착등온식의 직선회귀상수 R^2 값이 0.9910로 높다는 점을 고려할 때 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선이 Freundlich 흡착등온식과도 어느 정도 일치하고 있음을 알 수 있다.

Freundlich 상수(K_F)는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 그 값이 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미한다. Fig. 9의 Freundlich 흡착등온식으로부터 산출한 K_F 값은 1.4127 $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ 로 나타났다. 이 값은 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 구한 K_F 값 4.0012~9.4839 $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ 과는 큰 차이가 있었다. n 값 역시 1.3116으로 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 구한 n 값 2.1200~3.5727에 비해 낮게

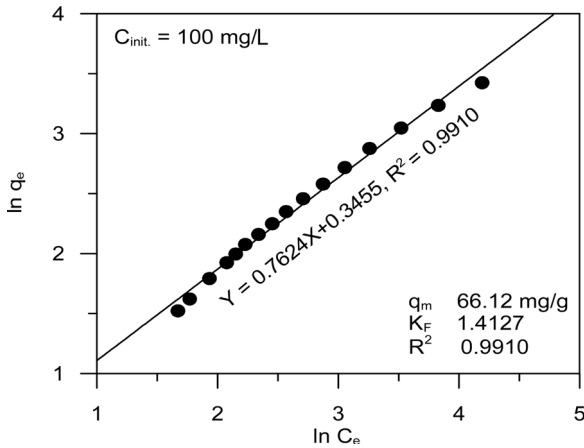


Fig. 9. Freundlich isotherm plot of NO₃-N by anion exchange resin with constant initial concentration of adsorbate and changing dosage of adsorbent.

나타나 흡착질의 농도를 일정하게 고정하고 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서의 흡착반응이 일정량의 흡착제를 바탕으로 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서의 흡착반응에 비해 상대적으로 흡착반응의 용이성이 저하되었음을 시사하였다.

흡착질의 농도를 일정하게 고정하고 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선이 Freundlich 흡착등온식과 일치할 경우 그 등온식으로부터 구한 Freundlich 상수를 이용하여 다음 식으로 최대흡착량(q_m)을 구할 수 있다.²⁵⁾

$$q_m = K_F C_0^{1/n} \quad (10)$$

따라서 $\ln q_m$ 은 $\ln q_e$ 를 $C = C_0$ 의 조건으로 외삽한 값에 해당한다. 실험조건에서 흡착질 농도 C_0 98.63 mg/L, Freundlich 상수 n 값 1.3116을 위 식에 대입하면 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서의 음이온교환수지에 의한 NO₃-N의 최대흡착량 46.15 mg/g을 얻을 수 있었다.

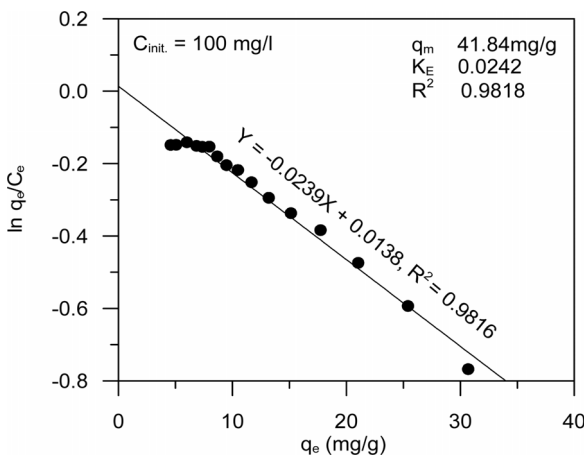


Fig. 10. Elovich isotherm plot of NO₃-N by anion exchange resin with constant initial concentration of adsorbate and changing dosage of adsorbent.

Table 4. Parameters calculated from Langmuir, Freundlich and Elovich isotherm models

Isotherm	Parameter	Values
Langmuir-1	q_m (mg/g)	65.36
	b (L/mg)	0.0145
	R^2	0.9988
Langmuir-2	q_m (mg/g)	59.17
	b (L/mg)	0.0163
	R^2	0.9972
Langmuir-3	q_m (mg/g)	59.18
	b (L/mg)	0.0163
	R^2	0.9903
Langmuir-4	q_m (mg/g)	59.55
	b (L/mg)	0.0162
	R^2	0.9903
Langmuir-5	q_m (mg/g)	66.12
	b (L/mg)	0.0143
	R^2	0.9988

3.2.3. Elovich 흡착등온식

Fig. 10은 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선을 Elovich 등온흡착식에 적용시킨 결과를 나타내고 있다. 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선에 대한 Elovich 등온흡착식 역시 Weber의 Langmuir 흡착등온식이나 Freundlich 흡착등온식에서와 같이 흡착제 투여량 10 g/L를 기점으로 선형적 관계가 변화되는 특성을 보였다. 즉, 흡착제의 투여량 10 g/L까지는 완벽하게 직선($R^2 = 0.9947$)에 수렴되는 관계를 보였으나 10 g/L를 초과하는 조건에서는 직선으로부터 벗어나는 거동을 보여 흡착제의 투여량에 따라 서로 다른 흡착메커니즘이 작용하고 있음을 시사하였다. Elovich 등온흡착식의 기울기로부터 구한 q_m 값은 41.84 mg/L로 다른 흡착등온식으로부터 구한 q_m 값보다 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이와 같은 경향은 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에 대한 Elovich 등온흡착식에서도 동일하게 나타났다는 점으로 미루어 q_m 값에 대한 Elovich 등온흡착식의 특성이라 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 흡착메커니즘이 뚜렷한 상용의 음이온교환수지를 이용하여 NO₃에 대한 다양한 조건의 흡착등온실험과 흡착속도실험을 수행하고, 그 결과를 각종 흡착등온식에 적용시켜 그 유효성과 한계성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 흡착제의 투여량을 일정한 값으로 고정하고 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서의 등온흡착실험 결과를 Langmuir, Freundlich, Elovich 흡착등온식에 적용해본 결과, 대체로 본 연구에서 사용한 농도범위 전체를 표현하기 보다

는 저농도 영역과 고농도 영역의 농도구간에 따라 이원화 되는 선형적 형태를 보였다.

2) 넓은 농도범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있도록 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 결합한 형태의 Sips 등온식과 Redlich-Peterson 등온식을 적용해본 결과, 단일 흡착메커니즘을 바탕으로 하는 Langmuir 흡착등온식 또는 Freundlich 흡착등온식에 비해 본 연구의 실험결과를 보다 잘 설명하고 있음을 알 수 있었다.

3) 흡착질의 농도를 일정한 값으로 고정하고 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서의 등온흡착은 흡착질의 농도변화에 따른 등온흡착과는 다르게 Langmuir, Freundlich, Elovich 흡착등온식과 대체로 일치하는 경향을 보였다.

4) 결론적으로 NO₃⁻에 대한 음이온교환수지의 흡착특성이 균일표면과 단분자층 흡착 또는 불균일 표면과 다층흡착이라는 단일 메커니즘에 의해서 지배되기 보다는 흡착질의 농도 또는 흡착제의 투여량 범위에 따라 단층 또는 다층흡착 등과 같이 복수의 흡착메커니즘에 의해 지배되고 있음을 알 수 있었다.

KSEE

참고문헌

1. Popat, K. M., Anand, P. S. and Dasare, B. D., "Selective removal of fluoride ions from water by the aluminum form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger," *React. Polym.*, **23**, 23~32(1994).
2. 이상섭, 주현중, 이석찬, 장만, 이택건, 심호재, 신용배, "광합성 박테리아를 이용한 폐수의 고도처리시스템개발," *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **30**(2), 189~197(2002).
3. 남영우, 김남경, 신호철, 윤영자, "천연제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소 제거에 관한 연구(I)-양이온 교환특성 및 재생방법-", *한국폐기물학회지*, **14**(7), 784~791(1997).
4. 연익준, 주소영, 신태수, 정영도, 김광렬, "비산회로부터 합성한 제올라이트에 의한 암모늄 이온 제거시 공존 양이온의 영향," *한국폐기물학회지*, **17**(3), 337~348(2000).
5. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361~1403(1918).
6. Freundlich, H. M. F., "Over the adsorption in solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470(1906).
7. Elovich, S. Y. and Larinov, O. G., "Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions," *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **2**, 209~216(1962).
8. Sips, R., "On the structure of a catalyst surface," *J. Chem. Phys.*, **16**(5), 490~495(1948).
9. Dubinin, M. M., Zaverina, E. D. and Radushkevich, L. V., "Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors," *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 1351~1362(1947).
10. Temkin, M. I., "Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules," *Zh. Fiz. Chim.*, **15**, 296~332(1941).
11. Hahn, Y. B., Hahn, K. J. and Im, S. J., "A Mathematical Model for Adsorption of silver on Activated carbon," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **44**(1), 870~879(2006).
12. 옥삼복, 정용준, 정승원, 강운석, "입상활성탄에 의한 Cu, Zn, Cd 이온의 흡착 특성," *한국환경과학회지*, **11**(4), 333~338(2002).
13. Rengaraj, S., Kim, Y. H., Joo, C. K., Choi, K. H. and Yi, J. H., "Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins," *1200H and IRN97H. Korean J. Chem. Eng.*, **21**(1), 187~194(2004).
14. Hamdaoui, O., "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick," *J. Hazard. Mater. B*, **135**, 264~273(2006).
15. 김병호, "탄소계 흡착제와 제올라이트에서 흡착평형 특성 연구," 박사학위논문, 경상대학교(2006).
16. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D., "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids," *J. Chem. Soc.*, **10**, 3973~3993(1960).
17. Stumm, W. and Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry, 2nd ed., Wiley interscience," John Wiley & Sons(1981).
18. Weber, J. J., "Adsorption in Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience," NY, In Metcalf, R. L. and Pitts, J. N. (Eds.), 199~259(1972).
19. 전영신, "망간단괴와 그 침출잔사의 폐수 중 카드뮴 이온 흡착 거동," 석사학위논문, 이화여대 대학원(1999).
20. Treybal, R. E., "Mass-Transfer Operations," 3rd ed. McGraw Hill(1981).
21. Weber, J. and Miller, C. T., "Organic chemical movement over and through soil," In Sawhney, B. L., Brown, K.(ed). Reactions and movement of organic chemical, Soil Sci., Am. Madison. WI., 305~334(1989).
22. Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E., "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters," *J. Hazard. Mater.*, **147**, 381~394(2007).
23. Redlich, O., Peterson, D. L., "A useful adsorption isotherm," *J. Phys. Chem.*, **63**, 1024(1959).
24. 강수정, "Glutamic acid와 Itaconic acid로 graft 공중합한 chitosan의 beads를 이용한 수계 Uranium의 흡착제거에 관한 연구," 박사학위논문, 성균관대 대학원(2004).
25. Halsey, G. D., "The role of surface heterogeneity," *Adv. Catal.*, **4**, 259~269(1952).