

## 수용액에서의 이성분 및 삼성분 염기성 염료의 진주층에 대한 경쟁흡착

신춘환<sup>†</sup> · 송동익\*

동서대학교 환경공학과 · \*경북대학교 화학공학과

(2005년 10월 11일 접수, 2006년 2월 20일 채택)

### Binary and Ternary Competitive Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution onto the Conchiolin Layer

Choon Hwan Shin<sup>†</sup> · Dong Ik Song\*

Department of Environmental Engineering, Dongseo University

\*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

**ABSTRACT** : The cultivated pearls collected for the study were pretreated through the removal of contaminants and the surface bleaching for easy dyeing. Coloring of pearls are necessary after selecting dyes adsorbable to the Conchiolin layer, a kind of hard protein formed in the seawater, covering the surface of the pretreated pearls. Dyes adsorbable to the Conchiolin layers are mostly basic dyes such as Rhodamine 6G(R6G), Rhodamine B(RB), Methylene Blue(MB) etc. and the binary and ternary competitive adsorption were performed by mixing two or three dyes together. The multi-dye adsorption data were compared with the predictions from the ideal adsorbed solution theory(IAST) combined with the single-dye adsorption model, the Langmuir or the Redlich-Peterson(RP) model. The quality of prediction was compared by using determination coefficient( $R^2$ ) and standard deviation(SSE) values. Predictions from the IAST were found to be in good agreement with the data for the R6G/RB binary adsorption to the pearl layers not fractionated with their size, except for the adsorption data for RB at high concentrations. Among the three binary adsorption systems, R6G/RB, R6G/MB, and MB/RB, only the RB sorption data in the R6G/RB binary system was in poor agreement with the IAST prediction. Competitive adsorption data in ternary systems were in good agreement with the predictions from the IAST except for the RB data.

**Key Words** : Pearl Dyeing, Binary Competitive Adsorption, Experimental Data and Predicted Values, IAST Model, Ternary Competitive Adsorption

**요약** : 채취한 양식진주를 불순물 제거와 표면표백을 통해 염색이 용이하도록 전처리하였다. 전처리된 양식 진주의 표면은 해수로부터 형성된 경단백질의 일종인 Conchiolin 막으로 덮혀있기 때문에 Conchiolin 층에 흡착이 가능한 염료를 선택하여 상품으로 원하는 색상을 흡착하는 공정이 필요하다. Conchiolin 층에 흡착 가능한 염료들은 Rhodamine 6G(R6G), Rhodamine B(RB) 및 Methylene Blue(MB) 등의 염기성 염료들이 주류를 이루고 있으며 이들 염기성 염료를 선택하여 각각 이성분 및 삼성분으로 염색용액을 제조하여 경쟁흡착 실험을 수행하였다. 이성분 및 삼성분 경쟁흡착의 친화도는 단일성분 흡착 model 인 Langmuir 혹은 Redlich-Peterson(RP) model과 결합된 ideal adsorbed solution theory(IAST)를 이용하였으며, 흡착자료와 IAST 예측치의 차이를  $R^2$  및 SSE 값으로 판단하였다. 결과적으로 분급되지 않은 진주층에 대한 R6G와 RB의 경쟁흡착의 경우에는 IAST 예측치는 실험값과 잘 일치하고 있으나, 분말상 진주층의 경우, 높은 농도에서의 RB는 실험치와 예측치가 일치하고 있지 않음을 알 수 있었다. 분급된 진주층의 경우에도 R6G/RB, R6G/MB, MB/RB에서 이성분계 혼합용액의 이성분 경쟁흡착에서 R6G/RB의 경우에만 RB는 잘 일치하지 않음을 확인되었다. 삼성분계의 경우에도 RB를 제외하고는 실험치와 예측치가 잘 일치하고 있었다.

**주제어** : 진주염색, 이성분 경쟁흡착, 실험값과 예측값, IAST Model, 삼성분 경쟁흡착

## 1. 서론

양식진주는 표면의 두께가 1~2 mm인 진주층을 형성하며 전문적으로는 능주층이라 부르고 있다. 이 능주층은 해수 혹은 진주조개의 분비물에 의해 형성되며 경단백질의 일종인 Conchiolin이라고 통칭하지만 해수의 상태나 이물질의 유입 등으로 얼룩 및 흠이 생기게 되어 생산된 원 진주의 5% 정

도만 가공처리하지 않고 상품화되고 있으며, 약 70% 정도는 가공처리 후 상품화 되고 있다.<sup>1,2)</sup>

진주의 가공은 채취 후 보관, 천공, 탈색, 염색 및 연마공정으로 나누고 있으며 이들 중 탈색 및 염색공정이 진주의 품질을 결정짓는 가장 중요한 공정으로 알려져 있다. 특히 염색공정은 염료의 종류 및 농도, 용매의 농도 및 종류, 반응 시간, 온도 등 다양한 변수에 의해 결정되기 때문에 가공기술이 발달한 일본의 경우에도 공개하기를 꺼리는 실정이다. 우리나라의 경우 남해안의 청정해역에서 양식된 진주를 원주상태로 일본으로 수출하여 미키모토를 중심으로 하는 가

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: 6116shin@dongseo.ac.kr

Tel: 051-320-1787

Fax: 051-313-9619

공회사들로부터 연간 약 240억 규모의 가공 진주를 수입하고 있어 무역의 역조현상을 나타내고 있다. 특히 국내의 양식진주는 우수한 원주의 품질로 평가받고 있으나 가공기술의 미비 및 가공업체들의 영세성으로 인해 제품으로서의 가공성이 뒤떨어져있다.

진주의 선호도는 은색 및 연한 분홍색이 우위를 차지하고 있어 이러한 색상을 내기위한 염료의 착색기술개발이 원주의 가공기술개발의 일차적인 목적으로 등장하고 있다.<sup>3)</sup>

국내의 진주가공기술에 대해서는 약 20여 년 전 과산화수소, 차아염소산나트륨 등의 산화제를 이용한 원주의 탈색방법을 제시한 바 있으며, 일부 가공업자들에 의해 소량 생산된 진주들이 판매되고 있는 실정이며, 이마저 서로간의 기술적 교류는 없는 현실이다.

따라서 국내생산의 원주에 대한 가공기술개발을 위해 염료의 착색기술이 우선되어야한다. 착색기술은 진주의 핵과 진주층 그리고 진주층 사이로 염료가 일정한 농도로 착색되어야 착색에 의한 얼룩현상이 발생하지 않는다.<sup>4)</sup>

여기서 Conchiolin 층을 염색할 수 있는 염료는 염기성인 R6G, RB, MB 등이 잘 알려져 있으며 염료의 착색은 염료의 종류 및 농도, 반응시간, 반응온도 등 다양한 변수에 의해서 결정되고 또한 염료의 종류에 따라 Conchiolin 표면층에 대한 흡착친화도도 달라진다. 또한 상기 염료의 선택은 핑크빛의 R6G 및 RB와 연한 청색의 MB를 상호 대별함으로써 진주색상으로 선호도가 높은 옅은 핑크빛 및 연한 회색계통의 청색으로 착색하기위한 방법이며, 흡착모델의 선정은 상기 염료에 대한 흡착 매개변수 및 흡착모델 선정을 위한 이전의 실험으로부터 결정하였다.<sup>5,6)</sup>

물론 양식진주 경우에는 얼룩제거 및 표백처리 기술의 정도에 따라 염료의 수중 흡착 후의 색상이 달라진다는 것은 자명한 사실이기 때문에 수중에서의 Conchiolin 층에 대한 염료의 흡착실험 전에 얼룩제거 및 표백처리의 전처리 과정을 거치며 전처리 과정을 거친 진주표면에 대한 염료 흡착과정을 거친다.

본 연구에서는 실험실에서 제조한 표백제로 농주층의 탈색과 불순물을 제거한 후 제시된 염기성 염료들을 이성분 및 삼성분 색 경쟁흡착 실험을 수행하였다. 이성분 및 삼성분 경쟁흡착은 진주층을 염색할 수 있는 염료의 농도가 그다지 큰 농도의 범위가 아니기 때문에 각각의 농도차에 의해서도 흡착 친화도가 달라질 수 있을 것이고, 원 진주가 완전히 탈색되지 않은 상태에서는 색상의 혼합에 의해 원하는 색상을 얻을 수 없다.<sup>7,8)</sup> 따라서 원 진주의 표면과의 제시된 각각의 염기성 염료들의 2성분 및 3성분의 짝으로부터 IAST를 이용하여 예측한 경쟁 흡착친화도를 제시함으로써 염색에 필요한 이론적 접근방법을 제시하고자 하였다.

또한 흡착이론의 체계를 정립함으로써 진주가공산업의 활성화에 기여하게 되면 경험적으로 첨가량을 결정하고 있는 염료의 사용량을 최적화 시킬 수 있기 때문에 염료의 수계유입으로 인한 수질오염을 사전 예방할 수 있는 청정기술체계를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

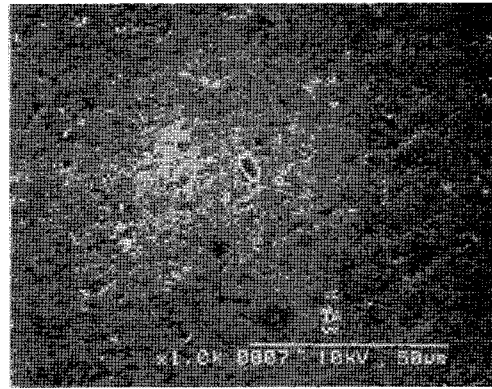


Fig. 1. SEM image of the untreated pearl.

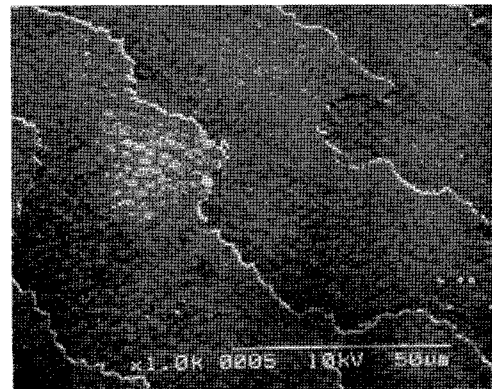


Fig. 2. SEM image of the pretreated pearl.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 표면의 탈색 및 불순물 처리

Conchiolin 층의 표면탈색 및 불순물 처리는 증류수, 과산화수소, 과수 안정제 그리고 계면활성제가 일정 비율로 포함된 표백, 탈색용액을 제조하여 실험하였고, 처리전과 처리후의 표면을 scanning electron microphotometer(SEM: Quanta 200, Philips)로 촬영하여 Fig. 1과 Fig. 2에 제시하였다. Fig. 1에서 보면 표면이 거칠며 일정한 층을 형성하고 있지 않은 불순물 층을 확인할 수 있었으며, 표면탈색 및 불순물을 처리한 Fig. 2에서는 전형적인 순수한 Conchiolin층인 여러 층의 벌집모양 표면을 확인할 수 있었다.

### 2.2. 표면의 반사율 측정

표면처리 후의 반사율을 UV Spectrophotometer(Spectra-view 2000, K-MAC)로 측정된 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 표백 및 탈색과정을 동시에 거친 표면의 반사율이 좋은 결과를 보이고 있으며 이러한 결과로부터 불순물이 제거된 SEM 촬영의 표면의 결과를 뒷받침하고 있으며, 염색이 용이한 표면이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

### 2.3. 이성분 경쟁흡착

분급하지 않은 분쇄 진주 0.15 g을 50 mL 삼각플라스크에 넣고 R6G와 RB의 초기농도가 각각 1.5, 3, 5, 7.5, 10,

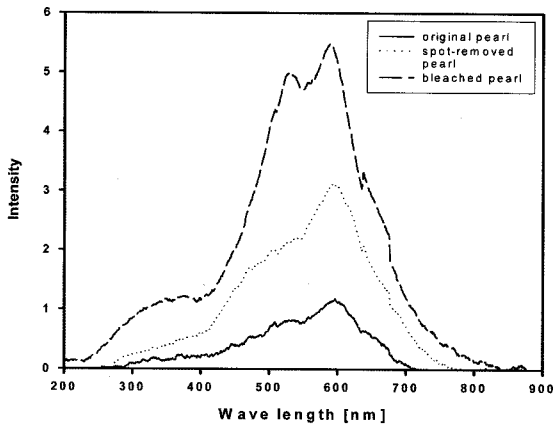


Fig. 3. Reflectance of the untreated, decolorized, and decolorized and bleached pearls.

12.5, 15 ppm인 용액 20 mL를 각 플라스크에 넣은 후 단일 성분 흡착 실험과 동일한 방법으로 실험하였다.

분말상 진주층 0.15g을 50 mL 삼각플라스크에 넣고 R6G와 RB의 농도가 각각 1.5, 3, 5, 7.5, 10, 15, 20 ppm인 용액 20 mL를 각 플라스크에 넣은 후 위와 동일한 방법으로 실험하였다. 분말된 분쇄 진주 0.15 g을 50 mL 삼각플라스크에 넣고 R6G/RB, R6G/MB, MB/RB의 세 이성분계 염료 용액의 초기농도가 각각 1.5, 3, 5, 7.5, 10, 12.5, 15 ppm인 용액 20 mL를 각 플라스크에 넣은 후 위와 동일한 방법으로 실험하였다.

2.4. 삼성분 경쟁흡착

분말된 분쇄 진주 0.15 g을 50 mL 삼각플라스크에 넣고 R6G/RB/MB의 삼성분 염료용액의 초기농도가 각기 1.5, 3, 5, 7.5, 10, 12.5 ppm인 용액 20 mL를 각 플라스크에 넣은 후 단일 성분 흡착 실험과 동일한 방법으로 실험하였다.

또한 사용한 염기성 염료의 화학구조를 Fig. 4에 나타내

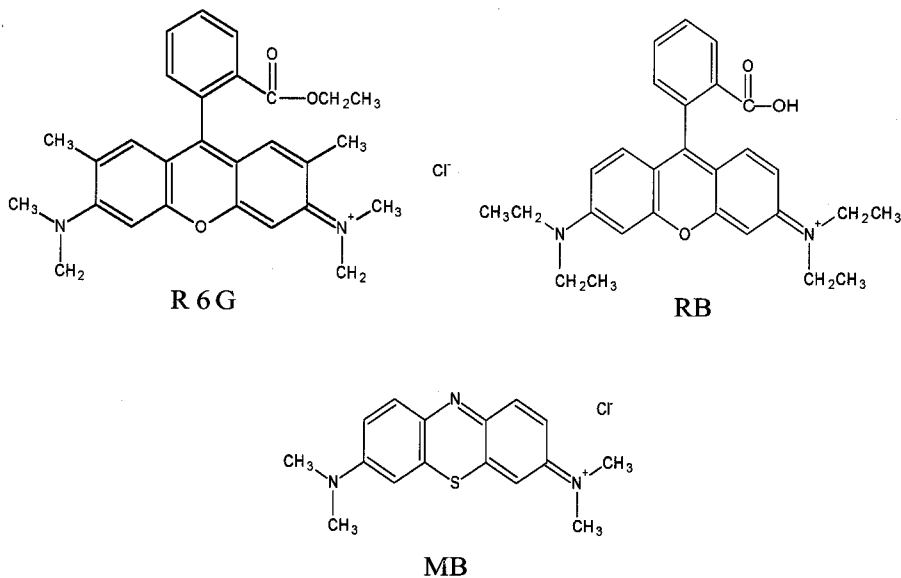


Fig. 4. Chemical structures of R6G, RB, and MB.

었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이성분 경쟁흡착

3.1.1. 분급되지 않은 Conchiolin 층

단일 성분에서 사용한 R6G/RB의 이성분계 혼합 용액을 만들어 2회 반복 실험하였으며, 단일성분에 대한 흡착모델의 매개변수를 이용하여 이성분 경쟁흡착을 예측한 후 실험치와 비교하였다.<sup>9)</sup>

다성분 경쟁흡착모델로는 단일성분 흡착모델인 Langmuir 혹은 RP모델과 결합된 ideal adsorbed solution theory(IAST)를 사용하였다. R6G/RB의 이성분 경쟁흡착자료와 예측 모델의 예측치를 Fig. 5에 함께 나타내었다.

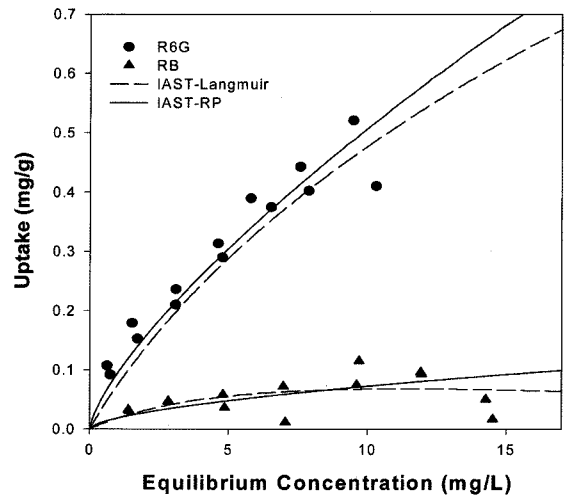


Fig. 5. R6G/RB binary adsorption data to the unfractionated pearls and predictions from the IAST combined with the Langmuir or RP model.

**Table 1.** SSE and R<sup>2</sup> values for the R6G/RB binary adsorption to the unfractionated pearls

	R6G		RB	
	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>
IAST-Langmuir	0.0110	0.9665	0.0002	0.9857
IAST-RP	0.0050	0.9847	0.0006	0.9669

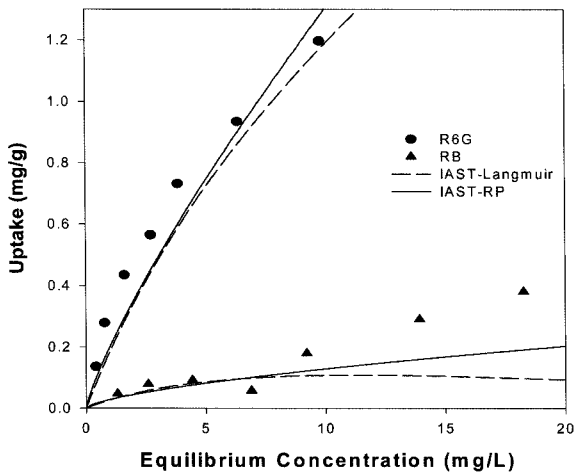
Table 1에는 흡착자료와 IAST 예측치의 차이를 정량화한 SSE와 R<sup>2</sup> 값을 나타내었다. 여기서 SSE와 R<sup>2</sup>의 계산식은 앞서 단일성분 흡착에서 정의한 것과 같으나  $\hat{q}_i$ 의 정의만 달라진다. 즉,  $\hat{q}_i$ 는 i번째 용액평형농도에 대한 IAST로 예측된 흡착농도를 나타낸다.<sup>10,11)</sup>

Table 1에서 보는 바와 같이 IAST예측치는 실험치와 매우 잘 일치하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 한정된 표면만이 흡착에 이용되고 표면에 흡착된 염료는 두께가 염료분자 한개 정도의 두께이며, 흡착은 가역조건에서 평형에 도달한다고 가정하고 있는 Langmuir식의 한계를 수정한 IAST 모델이 염기성 염료의 진주층에 대한 흡착을 더욱 잘 설명하고 있는 증거를 제시하고 있다.

**3.1.2. 분말상 Conchiolin 층**

위와 동일한 방법으로 실험하였으며, 이성분 경쟁흡착자료와 예측 모델의 예측치를 Fig. 6에 함께 나타내었다.

Table 2에는 흡착 자료와 IAST예측치의 차이를 정량화한 SSE와 R<sup>2</sup> 값을 나타내었다.<sup>12~14)</sup> R6G의 경우 실험치와 예측치가 잘 일치하고 있는데 반해 RB의 경우에는 높은 농도에서 실험치와 벗어나는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 단일성분 흡착친화도에서 보여진 R6G > MB > RB의 결과와 같은 경향으로<sup>4)</sup> 농도가 높아질수록 진주층과의 흡착친화도가 낮은 RB는 이론치와 실험치의 격차를 더욱 커지게 하고 있음을 확인시키고 있다.



**Fig. 6.** R6G/RB binary adsorption data to the powdered pearls and predictions from the IAST combined with the Langmuir or RP model.

**Table 2.** SSE and R<sup>2</sup> values for the R6G/RB binary adsorption to the powdered pearls

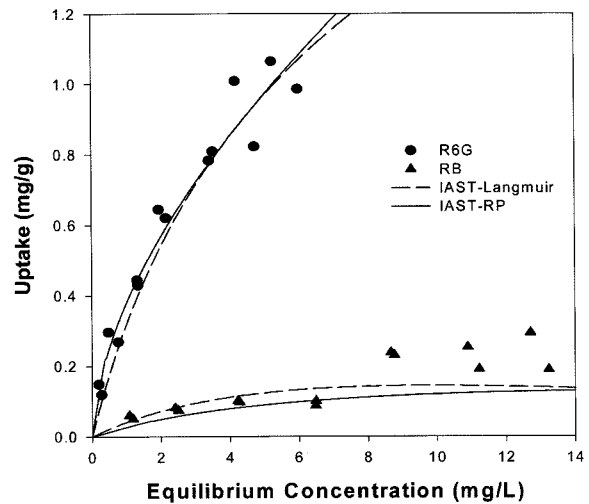
	R6G		RB	
	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>
IAST-Langmuir	0.0782	0.9314	0.0078	0.8510
IAST-RP	0.0640	0.9438	0.0064	0.8780

**3.1.3. 분급된 Conchiolin층**

R6G/RB, R6G/MB, MB/RB의 세 이성분계 혼합 용액으로 1회 혹은 2회 반복 실험하였으며, 단일성분 흡착모델의 매개변수를 이용한 IAST-Langmuir와 IAST-RP를 사용하여 이성분 경쟁 흡착을 예측하였다.<sup>15,16)</sup>

R6G/RB, R6G/MB 및 MB/RB의 이성분 경쟁 흡착자료와 IAST예측치를 Fig. 7에서 Fig. 9에 각기 나타내었으며 실험치와 예측치의 일치 정도를 정량화하기 위해 SSE와 R<sup>2</sup>를 계산하여 Table 3에서 Table 5에 각각 나타내었다.

표에서 보는바와 같이 2회 반복 실험한 R6G/RB의 이성분계의 경우, R6G에 대한 예측치는 실험치와 잘 일치하고 있는 반면 RB에 대한 예측치는 높은 농도에서 실험치와 다소 벗어나는 경향을 보이고 있다. 2회 반복 실험한 R6G/MB의 이성분계에 대해서는 두 성분 모두 예측치와 실험치가 잘 일치하고 있는 것으로 나타났으며, 단일 실험에 그친 MB/RB 이성분계에 대해서도 두성분 모두 예측치와 실험치가 잘 일치함을 보이고 있다.<sup>17,18)</sup>



**Fig. 7.** R6G/RB binary adsorption data to the fractionated pearls and predictions from the IAST combined with the Langmuir or RP model.

**Table 3.** SSE and R<sup>2</sup> values for the R6G/RB binary adsorption to the fractionated pearls

	R6G		RB	
	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>
IAST-Langmuir	0.0385	0.9720	0.0105	0.8691
IAST-RP	0.0115	0.9916	0.0153	0.8094

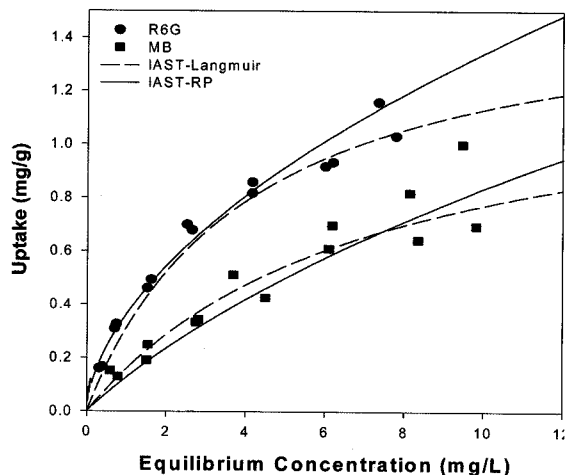


Fig. 8. R6G/MB binary adsorption data to the fractionated pearls and predictions from the IAST combined with the Langmuir or RP model.

Table 4. SSE and R<sup>2</sup> values for the R6G/MB binary adsorption to the fractionated pearls

	R6G		MB	
	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>
IAST-Langmuir	0.0385	0.9720	0.0105	0.8691
IAST-RP	0.0115	0.9916	0.0153	0.8094

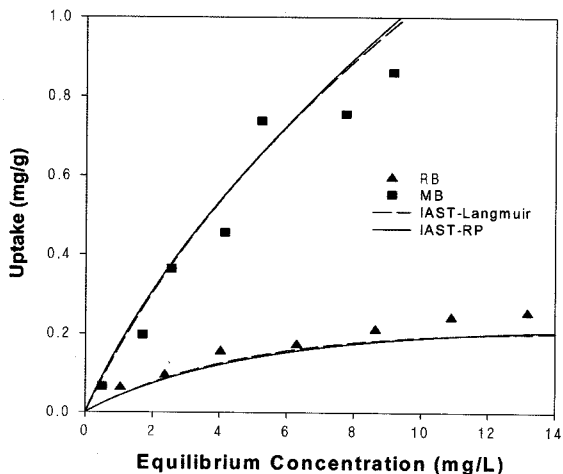


Fig. 9. MB/RB binary adsorption data to the fractionated pearls and predictions from the IAST combined with the Langmuir or RP model.

Table 5. SSE and R<sup>2</sup> values for the MB/RB binary adsorption to the fractionated pearls

	MB		RB	
	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>
IAST-Langmuir	0.0206	0.9779	0.0023	0.9795
IAST-RP	0.2016	0.9768	0.0027	0.9757

따라서 앞의 분말상 Conchiolin 층 및 분급된 Conchiolin 층의 미세한 입자에 대한 흡착경향은 ethyl기를 많이 가지

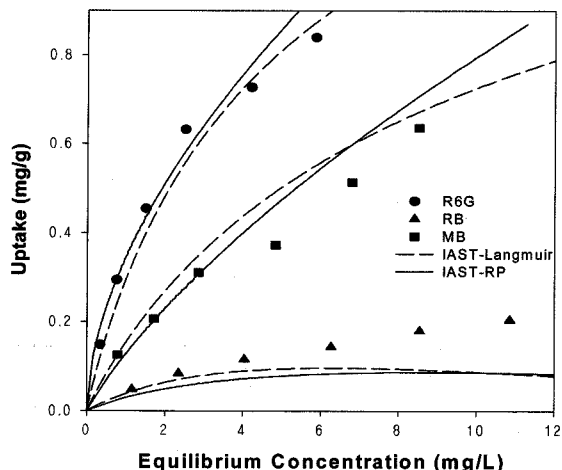


Fig. 10. R6G/RB/MB ternary adsorption data to the fractionated pearls and predictions from the IAST combined with the Langmuir or RP model.

Table 6. SSE and R<sup>2</sup> values for the R6G/MB/RB ternary adsorption to the fractionated pearls

	R6G		RB		MB	
	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	SSE(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>
IAST-Langmuir	0.0130	0.9896	0.0109	0.8552	0.0245	0.9560
IAST-RP	0.0069	0.9944	0.0154	0.7959	0.0162	0.9709

고 있는 RB의 경우 흡착친화도도 떨어질 뿐만 아니라 RB에 비해 단순한 분자구조를 가지고 있는 R6G와 MB에 비해 이론적인 예측치와는 격차를 보이고 있음을 나타내고 있어 RB를 이용한 Conchiolin 층에 대한 흡착은 실험값으로 색도 색차계를 이용한 색상을 판정할 필요성을 제시하고 있다.

### 3.2. 삼성분 경쟁흡착

분급된 진주층을 사용하여 R6G/RB/MB의 삼성분계 혼합 용액에 대한 경쟁흡착 실험을 행하였다. 단일성분 흡착모델의 매개변수를 이용하여 IAST-Langmuir와 IAST-RP를 이용한 삼성분 경쟁 흡착을 예측하였다.

삼성분 경쟁 흡착의 흡착자료와 IAST예측치를 Fig. 10에 함께 나타내었다. 또한 실험치와 예측치의 차이를 정량화한 SSE와 R<sup>2</sup>를 Table 6에 나타내었다. 삼성분 경쟁흡착의 경우에도 RB를 제외하고는 실험치와 예측치가 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.<sup>17)</sup>

## 4. 결론

원진주의 표백을 탈색, 표백처리한 후 R6G, RB, MB 세 종류의 염기성 염료를 경쟁흡착 시켰다. 이 염료들 중 단일 성분에 대한 단일 성분에 대한 흡착평형, 흡착 매개변수 및 흡착모델 선정은 전보에 밝힌 바 있으며, 본 연구에서는 2 성분, 3 성분 경쟁흡착의 친화도를 조사하였다. 다성분 경쟁 흡착에 이용한 흡착모델은 단일성분 흡착모델인 Langmuir

혹은 Redlich-Peterson 모델과 결합된 IAST model을 사용하였다. Conchiolin 층을 분쇄하여 분급하지 않은 상태에서 실험한 R6G/RB 이성분 경쟁흡착에서 SSE와 R<sup>2</sup>의 분석으로부터 선택한 IAST 예측치와 실험치가 잘 일치하고 있음을 알 수 있었으며, 분말상 Conchiolin 층에 대한 R6G/RB 이성분 경쟁흡착의 경우에는 R6G는 실험치와 예측치가 잘 일치하고 있으나 RB는 높은 농도에서 실험치와 벗어나고 있다. 분급된 Conchiolin 층에 대해서는 R6G/RB, R6G/MB, MB/RB 모두에 대해 실험치, 예측치가 잘 일치하고 있다. 삼성분계의 경우 IAST-Langmuir 와 IAST-RP model을 이용한 결과 RB를 제외하고는 실험치와 예측치가 잘 일치하고 있다. 따라서 선택한 흡착모델은 Conchiolin 층에 대한 염기성 염료의 흡착친화도를 예측할 수 있는 적절한 모델임을 알 수 있으며 최적 염료량을 예측함으로써 과잉의 염료가 수계에 유입될 때 야기되는 수질 오염을 예방 할 수 있는 사전 오염예방 차원의 청정 기술에 대한 기초 자료가 될 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. 福田保, 山田照三, 岩田, “眞珠の色について,” 大阪工業技術試験所報告, **3**, 141~145(1954).
2. 小林新二郎, “眞珠の研究,” pp. 218(1996).
3. 小林新二郎, “眞珠の研究,” pp. 207~250(1996).
4. Shin, C. H. and Song, D.-I., “Adsorption equilibrium of rhodamine 6G onto the conchiolin layer from aqueous solution,” *J. Environ. Sci.*, **14**(12), 1195~1202(2005).
5. Shin, C. H. and Song, D.-I., “Selection of adsorption model and parameters for basic dyes from aqueous solution onto pearl layer,” *J. Environ. Sci.*, **14**(12), 1203~1209(2005).
6. Jossens, L. et al., “Thermodynamics of multi-Solute adsorption from dilute aqueous solutions,” *Chem. Eng. Sci.*, **33**(10), 1097~1106(1978).
7. Nayyar, S. P., Sabatini, D. A., Hartwell, J. H., “Surfactant adsolubilization and modified admicellar sorption of nonpolar, Polar, and ionizable organic contaminants,” *Environ. Sci. Tech.*, **28**(11), 1874~1881(1994).
8. McKay, G., “The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon: An external mass transfer and homogeneous surface diffusion model,” *AIChE*, **31**(2), 335~339(1985).
9. Shin, C. H. and Song, D.-I., “Single-component adsorption affinity of rhodamine 6G, rhodamine, and methylene blue from aqueous solution onto conchiolin layer,” *J. Environ. Sci.*, **14**(12), 1155~1202(2005).
10. Few, A. V., Ottewill, R. H., “A spectrophotometric method for the determination of cationic detergents,” *J. Colloid Science*, **11**(8), 34~38(1956).
11. Radke, C. J., Prausnitz, J. M., “Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions,” *AIChE*, **18**(4), 761~768(1972).
12. Miller, C. T., Pedit, J. A., “Use of a reactive surface-diffusion model to describe apparent sorption-desorption hysteresis and abiotic degradation of lindane in a sub-surface material,” *Environ. Sci. Tech.*, **26**(8), 1417~1427(1992).
13. Kleibaum, D. G. and Kuppes, L. L. “Applied regression and other multivariable methods, duxbury press, north scituate,” MA, 215~249(1978).
14. Yen, C. Y., “The adsorption of phenol and substituted phenols on activated carbon in single- and multi-component systems,” Ph.D. Dissertation, University of the North Carolina at Chapel Hill, U.S.A, 456~493 (1983).
15. Smith, J. M., “Chemical engineering kinetics,” McGraw Hill, 3rd ed., Tokyo, 118~134(1981).
16. Otero, M., Rozada, F., Calvo, L. F., García, A. I., and Morán, A., “Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges,” *Biochem. Eng. J.*, **15**(1), 59~68(2003).
17. Wang, J., Huang, C. P., Allen, H. E., Cha, D. K., and Kim, D. W., “Adsorption characteristics of dye onto sludge particulates,” *J. Colloid and Interface Sci.*, **208**(15), 518~528(1998).
18. Oliveira, J. E., “Investigation on the adsorption equilibria of the acid azo dye amaranth(C.I. 16.185) from aqueous solutions on saccharomyces uvarum IZ 1904 Cells,” *Naturalia*, **8**, 211~217(1983).