

수피에 의한 삼보광산 폐수의 중금속 흡착*1

안병준*2 · 고경무*2 · 이형*2 · 백기현*2

Adsorption of Heavy Metal Ions on Sambo Mine Runoff by Barks*1

Byoung-Jun Ahn*2 · Kyung-Moo Koh*2 · Hyung Lee*2 · Ki-Hyon Paik*2

요약

삼보광산 폐수(총 중금속 농도 : 107 ppm)에 함유되어 있는 중금속 Zn^{2+} (42.1 ppm)과 Mn^{2+} (53.1 ppm)을 미처리 상수리나무와 소나무 수피로 정수하기 위하여 현장에서 칼럼 시험을 수행하였다. 수피 각각 6 kg을 2단 칼럼(직경 45 cm, 높이 60 cm)에 나누어 넣고 1 ℓ/min의 유속으로 폐수를 칼럼에 통과시키며 15일간 일정 시간마다 여액의 중금속 농도를 분석하였다.

Zn^{2+} 은 상수리나무 수피로 처리함에 따라 24 hr 동안 10 ppm 이하로 유지되었다. 즉 64%의 흡착율을 보였다. 한편 소나무 수피는 15 hr 동안 20 ppm 정도로 약 53%의 흡착율을 나타내었다. Mn^{2+} 은 수피에 흡착이 저조하여 10 hr 이내 까지만 20-35%의 흡착율을 나타내었다. 수종 간에 Mn^{2+} 의 흡착율의 차이는 거의 없었다. 수피를 삼보광산의 폐수에 함유된 중금속 흡착제로 사용할 경우 Zn^{2+} 에는 효과적이었으나, Mn^{2+} 의 흡착용으로는 적당하지 않았다.

ABSTRACT

To remove Zn^{2+} (42.1 ppm) and Mn^{2+} (53.1 ppm) from Sambo mine runoff(the total amount of heavy metals : 107 ppm) in Whasung, packed bed column tests were run in two stages plastic columns. The non-treated bark(*Pinus densiflora*, *Quercus accutissima*) of each 6 kg were placed into columns. The height and diameter of column were 60 cm and 45 cm, respectively. Flow rate ranged to 1 ℓ/min for 15 days. The concentration of heavy metal ions in filtrate was determined periodically. By the treatment of oak bark the initial concentration of Zn^{2+} was maintained under 10 ppm(the adsorption rate : 64%) for 24 hr, while pine

* 1 접수 2001년 4월 26일, 채택 2001년 6월 30일

이 논문은 농림수산부에서 시행한 농림수산 특정연구사업의 연구결과입니다.

* 2 고려대학교 산림자원환경학과 Department of Forest Resources and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea.

bark kept the initial concentration of Zn^{2+} under 20 ppm (the adsorption rate : 53%) for 15 hr. However the initial concentration of Mn^{2+} was reduced only to 10.6~18.6 ppm (the adsorption rate : 20~35%) until 10 hr. Thereafter, the adsorption of Mn^{2+} by bark decreased rapidly. There was little difference in the adsorption ratio of Mn^{2+} between oak and pine bark. The use of bark to remove Zn^{2+} in Sambo mine runoff was effective, but it wasn't proper to remove Mn^{2+} .

Keywords: heavy metal ions, mine runoff, bark, equilibrium test, column test, *Pinus densiflora*, *Quercus acutiscima*

1. 서 론

농·산업 부산물들 중에서 수피가 폐수 중의 중금속을 흡착·제거한다는 것은 오래 전부터 실증되어 왔으며, 또한 수피가 중금속을 흡착하는데 관여하는 여러 가지 인자들에 관한 연구도 많은 진척을 이루어 왔다(Friedman과 Waiss, 1972; Randall 과 Waiss, 1974a; Davis와 Leckie, 1978). 수피입자는 작을 수록 그리고 중성영역에서 중금속의 흡착량이 높으며 수피의 수종과 중금속 종류에 따라서도 흡착량이 차이가 있었다(Poonnawals 등, 1975; Randall과 Waiss 1975; Randall과 Waiss, 1976; Kim과 Paik, 1986).

그러나 이러한 결과들을 이용하여 수피를 직접 현장에 적용한 실례는 적다. 단지 파이로트 규모의 처리 시설을 운영하기 위한 실험실 컬럼시험을 통한 결과들이 현장 적용을 위한 기초 자료를 제공해주고 있다(Randall과 Waiss, 1974a; Susumu와 Hirotsugu, 1978). 일반적으로 칼럼의 직경이 작고 길 수록 중금속 흡착량이 많고 유속이 느릴 수록 흡착량이 높았다(Seki 등, 1992). 또한 중금속 종류 별로 Pb^{2+} , Hg^{2+} 는 칼럼 상부에, Cu^{2+} 는 가운데 그리고 Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} 은 칼럼 하층에서 주로 흡착되었다(Kumar and Dara, 1981). 이러한 중금속 이온들간의 흡착순위는 이온의 입자크기에도 영향이 있으나 근본적으로는 중금속 이온간의 흡착경쟁에 기인한다(Poonnawals 등, 1975; Sabadell과 Krack, 1975; Randall 등, 1978; Paik 등, 1997). 이상의 제반 결과들은 리액터(packed bed reactor)를 가동시키는데 필요한 기본 자료가 된다.

Randall(1974b) 등은 600 ppm의 Cu^{2+} 가 함유된

광산 폐수를 칼럼 상에서 수피로 처리하여 0.1 ppm까지, 그리고 납전지 폐수에 함유된 4.5 ppm의 Pb^{2+} 와 1~5 ppm의 Fe^{2+} 를 0.5 ppm까지 감소시켰다. 또한 45 ppm의 Hg^{2+} 와 200 ppm의 Zn^{2+} 이 함유된 수은 건전지 폐수를 Hg^{2+} 의 농도 0.17 ppm 수준으로 감소시켰다고 보고하였다. Sabadell과 Krack(1975)도 가정용 하수와 공장 폐수는 화학적으로 1, 2차 처리 후에 수피를 통과시키면 지표면에 방수 또는 식물 재배를 위한 관수용으로 적당하다고 발표하였다. 한편 국내 폐광산에서도 폐수에 함유된 중금속이 자주 사회 문제가 되므로 이러한 문제를 해결하는데 일익이 되고자 본 실험을 시도하였다.

본 연구는 실험실에서 얻어진 결과를 종합하여 Zn^{2+} 과 Mn^{2+} 이 주종을 이루는 삼보광산 폐수를 현장에서 직접 처리하여 수피에 대한 중금속 흡착능을 분석하고 수피 리액터의 현장 적용성을 검토하는데 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험의 공시재료는 소나무(*Pinus densiflora*)와 상수리나무(*Quercus acutiscima*)의 수피로서 50°C에서 48 hr 동안 건조시킨 후 각 실험조건에 따라 수피입자 크기를 선택하였다. 즉 실험실 평형시험에서는 40~80 mesh의 무 처리 소나무 수피와 상수리나무 수피를 사용하였으며, 실험실 칼럼시험에서는 동일한 입자 크기의 무 처리 소나무 수피만 이용하였다. 한편 현장 시험에서는 리화이너에서 마쇄된 입자들

중에서 40 mesh~5 mm의 무 처리 소나무 수피와 무 처리 상수리나무 수피를 각각 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 실험실 시험

2.2.1.1 평형시험

중금속 농도에 따른 수피에 의한 중금속 흡착량 변화는 중금속 용액(Zn^{2+} , Mn^{2+})의 농도를 10~100 ppm까지 변이를 두어 시험하였다. 즉 무 처리 전진 수피 1 g을 300 ml 플라스크에 넣고 일정한 농도의 중금속 용액을 100 ml 넣은 후 밀봉하여 30℃에서 1 hr 동안 진탕하는 평형시험으로 실시하였다. 수피량에 따른 중금속 흡착량 변화는 미처리 전진 수피량을 0.5 g에서 1.5 g까지 변이를 두면서 100 ppm 중금속 용액을 사용하여 전술한 방법과 동일하게 시험하였다.

2.2.1.2 칼럼 시험

세 개의 유리 칼럼(3.5×60 cm)에 40~80 mesh의 무 처리 소나무 수피를 40 g씩 각각 넣었다. 그리고 Zn^{2+} 30 ppm, Mn^{2+} 30 ppm, 그리고 Zn^{2+} 30 ppm과 Mn^{2+} 30 ppm (총 60 ppm 용액)의 각각 세 종류의 중금속 용액을 유속 25 ml/min 속도로 16 l를 흘려주면서 일정한 시간마다 여과액의 중금속 농도를 분석하였다.

2.2.2 현장 시험

Fig. 1에서와 같이 무 처리 소나무 수피와 상수리나무 수피 각각 6 kg을 2단 칼럼(45×60 cm)에 넣고 광산폐수를 1 l/min 유속으로 통과시키면서 일정한 시간마다 여과액을 회수하여 여과액에 잔존하는 Zn^{2+} 과 Mn^{2+} 을 정량 분석하였다. 칼럼 상부에는 폐수가 칼럼에 균일하게 흐르도록 고무 파이프를 회전상으로 틀어 미세 구멍으로 폐수를 분사시켰다. 칼럼에 통과시키기 전에 광산폐수의 일부를 지류로 유도하였으며 입구에 저장통을 설치하여 유속을 균일하게 조정하였고 자연낙차 방법으로 폐수의 흐름을 유도하였다. 본 시험은 삼보광산 현장(경기 화성)에서 1999. 8. 31부

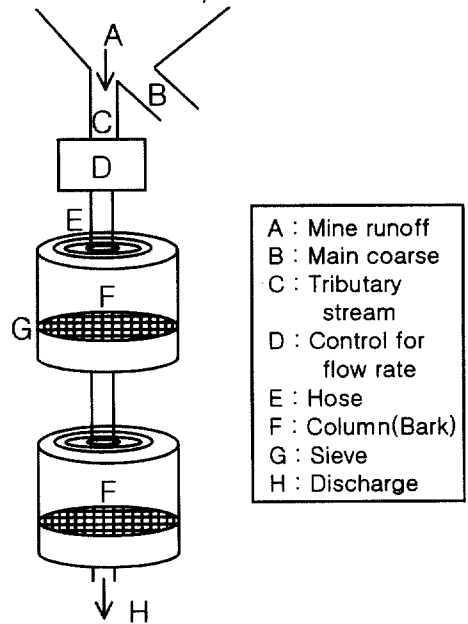


Fig. 1. Flowsheet for a field test.

터 1999. 9. 14일까지 14일간 실시한 결과이다.

2.2.3 중금속 분석

평형 시험에서는 처리 후 여과지 (No.2)에 걸러 여과액에 함유된 중금속을, 그리고 칼럼 시험과 삼보탄광 폐수에서는 수피를 통과한 여과액에 함유된 중금속을 Atomic Trace Analyzer (호주 Chemtronics 사, PDV 2000)를 이용하여 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 평형 시험

3.1.1 중금속 농도 및 수피량에 따른 중금속 흡착량

실험실 결과를 현장에 직접 이용하기 위해서는 수피의 입자크기, 용액 중의 중금속 농도, 유속, 수피량이 다른 여러 인자들보다도 더 중요하다. 그러나 수피

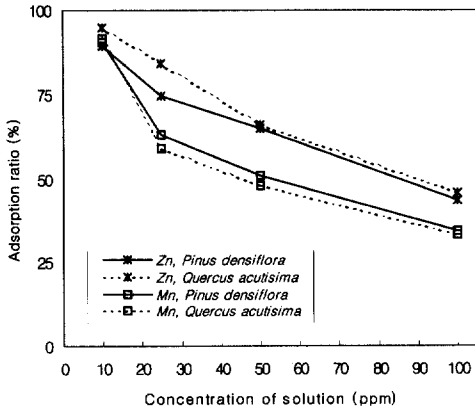


Fig. 2. Adsorption ratio of Zn^{2+} and Mn^{2+} by bark according to the concentration of solution.

의 입자크기와 유속에 관해서는 전보에서 일부 연구되었고(Kim과 Paik, 1986; Paik 등, 1996) 실제 경제성을 고려할 경우 입자 크기를 톱밥 정도보다 더 작은 형태로 균일하게 제조하여 사용하기에는 어렵다. 또한 유속은 현장에 따라 다르며 일정한 속도의 유속을 유지시키기 위해서는 폐수의 지류 일부를 유도하여 실험하므로 큰 문제는 없다. 따라서 본 실험에서는 용액중의 중금속 농도와 수피량에 따른 중금속 흡착에 중점을 두었다.

Fig. 2는 용액 중의 중금속 농도에 따른 소나무와 상수리나무 무 처리 수피의 중금속 흡착율을 나타내고 있다. 저 농도(10 ppm) 용액의 Zn^{2+} 과 Mn^{2+} 은 모두 90% 이상 수피에 흡착되었으나, 용액의 중금속 농도가 증가할 수록 흡착율이 급속하게 감소하였다. 일반적으로 주어진 농도에서 Zn^{2+} 이 Mn^{2+} 보다 수피에 더 잘 흡착되었다. 또한 Zn^{2+} 는 상수리나무 수피에, 그리고 Mn^{2+} 는 소나무 수피에서 흡착율이 미세하게 더 높았다. 일반적으로 Zn^{2+} 는 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 보다 수피에 흡착량이 낮는데(Randall 등, 1978; Paik 등, 1996), Mn^{2+} 은 Zn^{2+} 보다도 수피에 흡착된 양이 더욱 낮았다. 이러한 흡착량의 차이는 여러 가지 이유가 있겠으나 주로 금속 이온간의 특성과 흡착 메커니즘의 차이로 설명되고 있다(Kumar와 Dara, 1981).

Fig. 3은 100 ppm의 중금속 용액 100 ml를 수피량을 증가시키면서 수피에 흡착시킨 결과이다. Zn^{2+} 의

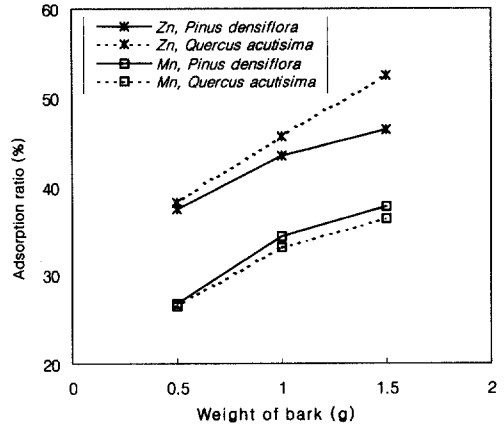


Fig. 3. Adsorption ratio of Zn^{2+} and Mn^{2+} according to and amount of bark.

흡착량은 수피량을 1.0 g에서 1.5 g으로 증가시키기에 따라 소나무 수피에서 3.0%, 상수리나무 수피에서 6.9% 더 증가하였다. 그러나 Mn^{2+} 의 흡착량은 두 수종의 수피 모두 3.0% 내외의 차이로서 미약하게 증가하였다. 이 경우도 Fig. 2에서와 동일한 경향으로 Zn^{2+} 는 상수리나무 수피에, 그리고 Mn^{2+} 는 소나무 수피에 보다 잘 흡착되었다. 담체인 수피량을 증가시키기에 따라 흡착율이 비례적으로 증가하지는 않았다. 이러한 경향은 Cu^{2+} 또는 Cd^{2+} 를 수피량을 증가시키면서 흡착시킨 결과와도 일치하였다(Seki 등, 1992; Paik 등, 1996).

3.2 칼럼 시험

삼보광산의 폐수를 정수하기 위하여 미리 실험실에서 칼럼을 이용하여 예비시험을 수행하였다. Fig. 4는 소나무 무 처리 수피에 Zn^{2+} (30 ppm)와 Mn^{2+} (30 ppm) 용액 15 l를 각각 흡착시킨 결과이다. Zn^{2+} 는 흡착 초기인 중금속 용액 2.8 l (112 min)까지는 거의 전량이 소나무 무 처리 수피에 흡착되었으며 그 후 흡착율이 낮아져서 6.3 l (252 min)에서는 65% 정도 흡착되었다. 5.0 l 이상에서는 흡착율이 완만한 직선 상으로 계속 감소하여 15 l에서는 Zn^{2+} 흡착율이 45%까지 계속 감소하여 최종 여과액 중에는 17.5 ppm의 Zn^{2+} 이 잔존하였다. 한편 Mn^{2+} 은 0.5 l (20

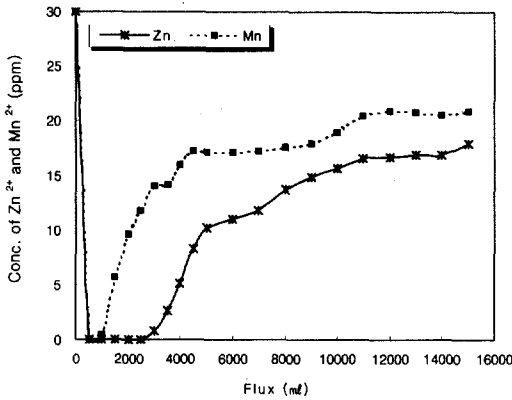


Fig. 4. The metal ion concentration of single cation solution according to flux after filtration by pine bark.

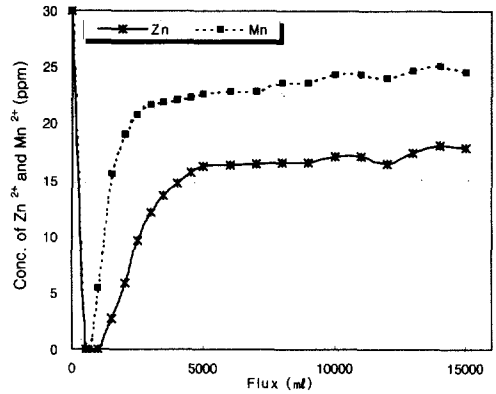


Fig. 5. The metal ion concentration of double cation solution according to flux after filtration by pine bark.

min)까지는 흡착율이 100%였으나 그 후 급격히 감소하였고 4 l 부터는 완만하게 감소하였다. 15 l에서는 중금속 흡착율이 약 30% 정도로서 최종 여과액 중의 Mn^{2+} 농도는 21 ppm이었다. Zn^{2+} 이 Mn^{2+} 보다 수피에 흡착율이 높은 것은 평형 시험에서 증명된 바와도 같고, 다른 여러 논문에서도 인정되는바(Randall 등, 1974a; Seki, 1992), 이러한 현상은 중금속 이온의 흡착 특성에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Zn^{2+} (30 ppm)과 Mn^{2+} (30 ppm)을 혼합하여 총 60 ppm의 중금속 용액을 소나무 무 처리 수피에 흡착시킨 결과이다. Zn^{2+} 은 1.0 l (40 min)까지는 100% 흡착되었으며, 5 l (200 min)에서 47.6%의 흡착율을 나타내었다. 그 후 15 l까지 큰 변화없이 일정 수준을 유지하였다. 15 l에서 흡착율은 약 45% 정도로 여과액 중의 Zn^{2+} 농도는 17.5 ppm이었다. 한편 Mn^{2+} 는 0.5 l (20 min)까지는 전량 흡착되었으나 그 후 2 l까지 흡착율이 급격히 감소하여 흡착율이 37%를 나타내었다. 20 min에서 10 hr까지는 흡착율이 완만하게 감소하여 최종적으로 17%의 흡착율을 나타내었으며 폐액에는 24.8 ppm의 Mn^{2+} 가 존재하였다. 이상의 결과는 중금속 용액의 농도가 높아짐에 따라 담체인 수피 사용시간과 중금속이 100% 제거되는 시간이 단축됨을 의미한다.

Fig. 4와 Fig. 5의 결과를 비교하면 1종의 중금속을 단독으로 수피에 흡착시킬 경우 Zn^{2+} 이 Mn^{2+} 보다 짧

은 시간 내에 더 많은 양이 수피에 흡착되었다. 한편 60 ppm의 혼합 중금속 용액에서도 흡착경향은 단독 중금속 용액이 흡착되는 경우와 비슷하며 최대 흡착율은 단독 중금속 흡착시보다 단 시간 내, 그리고 총 중금속 함량이 높은 용액 내에서 이루어졌다. 특히 Zn^{2+} 의 경우 단독 또는 Mn^{2+} 와 혼합 시 모두 15 l에서 45%의 흡착율을 나타낸 것이 특이하다. 이것은 Zn^{2+} 이 혼합 중금속 용액에서 수피에 대한 흡착력이 높다는 것을 의미한다. Young 등(1979)과 Randall 등(1978)들도 Zn^{2+} 은 단독 용액일 경우 수피에 흡착율이 Pb^{2+} 나 Hg^{2+} 보다 낮으나 다른 중금속과 혼합용액으로 존재할 경우 Zn^{2+} 의 흡착율은 현저히 증가되었다고 보고하였다. 이러한 현상은 본 실험실에서도 인정된 바 있다(Paik 등, 1997). 그러나 Mn^{2+} 는 혼합 중금속 용액에서 흡착율이 17%로서 단독 중금속 용액으로 흡착될 경우 보다 흡착율이 낮았다. 이러한 현상도 Zn^{2+} 과 Mn^{2+} 간의 흡착경쟁에 기인한다고 사료된다.

3.3 삼보광산 폐수 시험

삼보광산 폐수를 무처리 수피로 처리한 결과는 Fig. 6, 7과 같다. Fig. 7은 시험 초기 2일간을 자세하게 확대한 것이다. 한편 광산 폐수(원수)에는 여러 종류의 중금속이 혼합되어 중금속 총 농도가 107 ppm

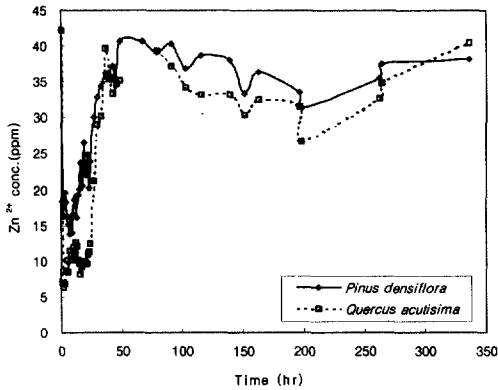


Fig. 6. The Zn^{2+} concentration according to time after filtration by pine and oak bark in half month.

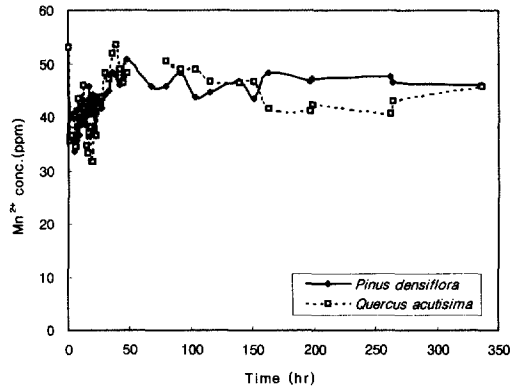


Fig. 8. The Mn^{2+} concentration according to time after filtration by pine and oak bark in half month.

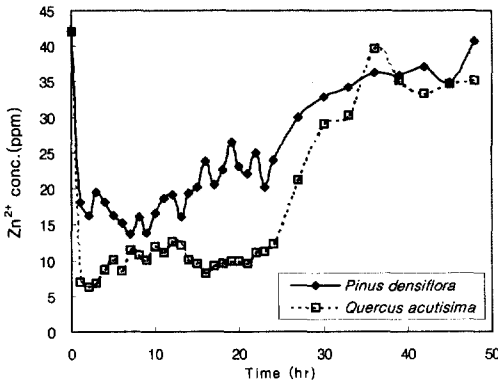


Fig. 7. The Zn^{2+} concentration according to time after filtration by pine and oak bark in 48 hours.

이었으나 주종을 이루는 중금속으로는 Zn^{2+} 이 42.1 ppm, 그리고 Mn^{2+} 이 53.1 ppm이 함유되어 있었다.

Fig. 6에서와 같이 Zn^{2+} 는 24 hr 동안은 소나무와 상수리나무 무 처리 수피에 상당량 흡착되었으나 그 이후에는 급격히 흡착율이 낮아지며 48 hr 이후에는 중금속을 거의 흡착하지 못하였다. 150 hr과 200 hr 사이에 중금속 농도가 낮아졌는데, 즉 흡착율이 높아진 것은 여름철 소나기에 의해 폐수 중의 중금속 농도가 낮아졌고 또한 이에 따른 침전 유기물의 부상으로 인한 유기물 함량의 증가로 분석시 중금속 함량이 상대적으로 낮게 검출되기 때문이다. 48 hr 내의 흡착

을 확대한 Fig. 7을 보면 상수리나무 수피는 24 hr까지 Zn^{2+} 를 10 ppm 수준으로(원폐수 : 42.1 ppm) 유지시켜 약 64%의 흡착율을 나타내었다. 그러나 소나무 수피는 15 hr 이내까지는 20 ppm 수준으로 흡착율이 53%를 유지하였고 그 후에는 급격히 감소하여 48 hr 이후에는 두 수종의 수피 모두 중금속 흡착능력을 상실하였다.

Fig. 8, 9는 수피에 의한 폐수 중의 Mn^{2+} (원폐수 : 53.1 ppm)의 흡착을 보여주고 있다. Mn^{2+} 는 Fig. 8에서와 같이 처리 초기에만 약간의 효과가 있고 그 이후에는 수피 처리의 효과가 없었다. Fig. 9에서도 10 hr 이내에서만 수피에 의한 중금속 흡착능이 20~35% 정도로 나타났다. 그 이후에는 완만하게 계속적으로 흡착율이 낮아져서 수피의 중금속 흡착효과는 없었다. 상수리나무 수피와 소나무 수피 간에 중금속 흡착율은 차이가 미세하였다.

현장 적용시험에서도 실험실 시험에서와 마찬가지로 Zn^{2+} 이 Mn^{2+} 보다 수피에 쉽게 흡착하였으며 흡착경향도 비슷하게 나타났다. 본 시험에서 수피에 의한 중금속 흡착율은 일반적으로 50 ppm과 100 ppm 용액을 사용한 실험실 결과보다 낮았는데 이는 삼보광산 폐수의 경우 중금속 농도가 Zn^{2+} (42.1 ppm), Mn^{2+} (53.1 ppm), 그리고 기타 다른 중금속을 포함하여 107 ppm의 고농도 폐수인데도 기인한다고 사료된다.

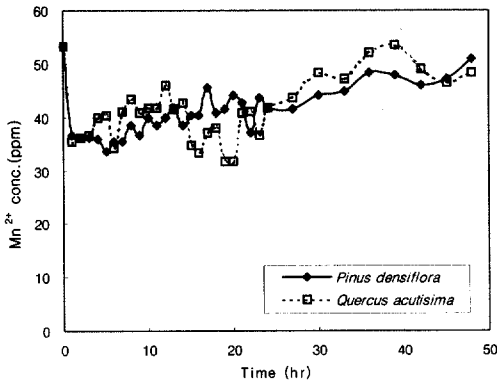


Fig. 9. The Mn^{2+} concentration according to time after filtration by pine and oak bark in 48 hours.

이상의 현장시험을 통하여 삼보광산의 폐수를 수피로 처리하기 위해서는 Fig. 10과 같은 처리 과정을 제시하고자 한다. 삼보광산 폐수에는 전체 중금속 농도가 107 ppm이므로 1차 처리에서 기존 침전법을 이용하여 전체 중금속 농도를 20 ppm 정도 이하로 감소시킨 다음에 수피를 2차적으로 사용하는 것이 바람직하다고 사료된다. 이렇게 함으로서 수피의 사용시간도 연장시킬 수 있다. 수피를 매일 새로이 바꿔준다는 것은 많은 비용이 요구되며 또한 수피에 의한 중금속 흡착능력 한계가 있기 때문이다. 본 실험에서는 수피에 흡착된 중금속의 회수 및 수피의 재 이용에 관해서는 연구되지 않았다.

4. 결 론

삼보광산 폐수 중에 함유된 중금속을 제거하기 위하여 담체로 소나무와 상수리나무 무처리 수피를 사용할 경우 Zn^{2+} 제거용으로는 가능하나 24 hr 내에 새로운 수피로 대체시켜야 하는 번거로움이 있었다. 또한 Mn^{2+} 은 수피에 의해 잘 제거되지 않으므로 별도의 정수 설치가 필요하였다. 그러므로 삼보광산 폐수를 화학적 방법으로 1차 처리하고 2차 처리에서 수피를 사용하는 것이 바람직하다.

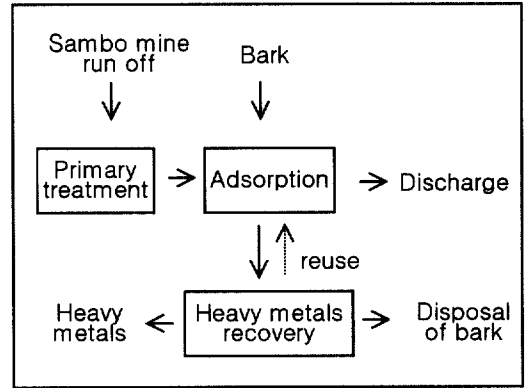


Fig. 10. Flowsheet for Sambo minerun off treatment using bark.

참 고 문 헌

1. Davis J. A., and J. O. Leckie. 1978. Effect of absorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. & Technol.* 12: 1309-1315.
2. Friedman, M. and A. C. Waiss. 1972. Mercury uptake by selected agricultural products and byproducts. *Environ. Sci. & Technol.* 6: 457-458.
3. Kim, K. J. and K. H. Paik. 1986. The effect of bark on heavy metal absorption. *Korean Jour. Environ. Agri.* 5(1): 55-60.
4. Kumar P. and S. S. Dara. 1981. Binding heavy metal ions with polymerized onion skin. *J. Polym. Sci.* 19: 397-402.
5. Paik K. H., D. H. Kim., and S. L. Yoon. 1996. Adsorption of heavy metal ions on barks(I). *Korean Jour. Environ. Agri.* 15(3): 391-398.
6. Paik K. H., D. H. Kim., and D. H. Choi. 1997. Effect of light metal ions and competition among heavy metal ions during the adsorption of heavy metal ions bark. *Korean Jour. Environ. Agri.* 16(2): 115-118.
7. Poonnawals N. A., G. R. Lightsey, and R. W. Henderson. 1975. Removal of heavy metals from wastewater and sludge by absorption onto solid wastes. Proc. 2nd National. Conf. on Complete Water Reuse, Chicago, May 48: 241-254.
8. Randall J. M., R. L. Bermann., and A. C. Waiss Jr.

- 1974a. Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions for. *Prod. J.*, 24(9): 80-84.
9. Randall J. M., E. Hautala., and A. C. Waiss Jr. 1974b. Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural by-products. *Proc. Miner Waste Util. Symp.*, 4th, 329-334.
10. Randall J. M., E. Hautala., and A. C. Waiss Jr. 1975. Removal heavy metal ions from water. U.S. Patent No. 3,944,415.
11. Randall J. M., E. Hautala., and A. A. Waiss Jr. 1976. Modified barks as scavengers for heavy metal ions. *For. Prod. J.*, 26(8): 46-50.
12. Randall J. M., E. Hautala., and G. McDonald. 1978. Binding of heavy metal ions by formaldehyde polymerized peanut skins. *Jour. of Appl. Poly. Sci.*, 22: 379-387.
13. Sabadell J. E., and R. J. Krack. 1975. Adsorption of heavy metals from wastewater and sludge on forest residuals and forest produce wastes. *Proc. 2nd National Conf. on Complete Water Reuse*, Chicago, May 4-8, 234-240.
14. Seki K., N. Saito, K. Yoshida., and M. Aoyama. 1992. Adsorption of Heavy Metal Ions by Coniferous Barks. *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst* 6(5): 10-15.
15. Susumu J., and O. Hirotsugu. 1978. Adsorption of heavy metal by bark. (III). Removal of copper(II) from a pollute river. *Shimane Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku*, 12: 114-116.
16. Young R. N., G. McDonald., and J. M. Randall. 1979. Effect of light metal ions on the sorption of heavy metal ions on natural polymers. *Jour. of Appl. Poly. Sci.*, 23: 1027-1035.