

Cu-Zn 금속합금의 산화 환원반응과 Al-Silicate의 흡착반응을 이용한 폐수 중 중금속처리에 관한 연구

이수정 · 김종화 · 송주영[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2016년 7월 21일 접수; 2016년 8월 31일 수정; 2016년 9월 2일 채택)

A Study on the Treatment of Heavy Metal in Wastewater by Redox Reaction of Cu-Zn Metal Alloy and Adsorption reaction of Al-Silicate

Soo-Jeong Lee · Jong Hwa Kim · Ju Yeong Song[†]

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 51140, Korea
(Received July 21, 2016; Revised August 31, 2016; Accepted September 2, 2016)*

요약 : 본 연구는 구리 아연 금속합금의 산화 환원 반응과 합성 알루미늄 실리케이트의 흡착 반응을 이용한 폐수 중 중금속 처리에 관한 연구이다. 극세사 형태로 제조된 구리 아연 금속합금이 수용액 중에서 산화 환원반응에 의해 아연보다 이온화 경향이 작은 중금속은 환원 처리되고, 이온화 된 아연 및 미반응 중금속은 흡착 처리하여 제거하는 연구이다. 극세사 형태로 제조된 금속합금 물질은 표면적이 커서 1회 처리만으로도 반응 평형에 도달하게 하여 효율이 높은 것으로 나타났다. 크롬(Cr^{+3})은 redox 반응 1회 처리만으로도 100.0 % 제거 되었으며, 수은은 98.0 %, 주석 92.0 %, 구리는 91.4 % 정도 제거되었다. 카드뮴, 니켈, 납도 각각 40.0 %, 50.0 %, 58.0 %가 제거 되었다. 크롬(Cr^{+3})은 아연과 이온화 경향 차이가 거의 없지만 제거 효율이 높은 것으로 나타났는데 이는 3가 크롬은 이온 상태로 존재하면 redox 반응에서 발생한 OH^- 이온과 결합하여 수산화물 침전을 형성하는 것으로 판단된다. Redox 반응 후 증가한 아연 및 미반응 중금속 농도를 알루미늄실리케이트를 1회 통과하여 거의 100.0 % 제거할 수 있었다. 이는 합성 알루미늄 실리케이트의 비표면적이 크고 금속 이온의 흡착능력이 우수한 것으로 나타났으며, 반응 후 알루미늄 이온은 증가하지 않는 것으로 보아 이온 교환이 아닌 흡착으로 아연 및 중금속 이온들을 제거할 수 있는 것으로 나타났다.

주제어 : Redox, 중금속처리, 흡착반응, 구리-아연, 알루미늄 실리케이트

Abstract : Heavy metal removal study is conducted from synthetic waste water by reduction and oxidation(redox) reaction of Cu-Zn metal alloy and adsorption reaction of aluminium silicate. Heavy metal whose ionization tendency is smaller than zinc are reduced in an aqueous solution, and the concentration of ionized zinc is reduced by adsorption reaction. The average diameter of metal

[†]Corresponding author
(E-mail: jusong@changwon.ac.kr)

alloy micro fiber is about 200 μm , and the surface area is wide enough to get equilibrium in a single cycle treatment. A single cycle treatment of redox reaction of Cu-Zn metal alloy, could remove 100.0 % of Cr(III), 98.0 % of Hg, 92.0 % of Sn and 91.4 % of Cu respectively. An ionization tendency of chromium is very close to zinc, but removal efficiency of chromium by redox reaction is significant. This result shows that trivalent chromium ion is expected to generate hydroxide precipitation with OH^- ion generated by redox reaction. Zinc ion generated by redox reaction is readily removed by adsorption reaction of aluminium silicate in a single cycle treatment. Other heavy metal components which are not perfectly removed by redox reaction also showed very high removal efficiency of 98.0 % or more by adsorption reaction. Aluminium ion is not increased by adsorption reaction of aluminium silicate. That means heavy metal ion removal mechanism by adsorption reaction is turned out to be not an ion exchange reaction, but an adsorption reaction.

Keywords : Redox, Heavy metal treatment, Adsorption reaction, Cu-Zn, Aluminium silicate

1. 서론

급속한 산업 발전에 따른 중금속의 과도한 유입은 전 지구적 문제가 되고 있다. 수자원의 오염은 모든 생명체에 위협이 되는 만큼 수질 오염의 방지와 효과적인 오염제어는 매우 중요한 과제의 하나이다. 따라서 이에 대한 경제적, 효율적인 처리에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 생산 활동의 과정에서 배출되는 산업 폐수는 동식물에 유해한 독성 중금속을 다량 함유하고 있어 적절한 처리 없이 배출될 경우 생태계 먹이사슬에 의한 농축효과(biomagnification)로 그 피해가 급격히 확산될 수 있다. 중금속은 밀도(g/cm^3)가 5보다 큰 원소로서 약 40종이 존재하며, 그 중 산업폐수, 도금폐수에 주로 포함되는 중금속(Cd, Zn, Cu, Pb, Hg, Sn, Ni, Cr(III))을 위주로 처리하고자 하였다. 주된 오염원은 주로 도금공장, 제련, 피혁, 안료 및 제약 업체, 도시 하수농약 살포 등에서 카드뮴, 아연, 구리, 니켈, 납, 수은, 크롬(Cr^{+3}) 등 생물체에 유해한 중금속들이 과량 배출되는 것으로 보고되고 있다[1]. 따라서 2016년 1월 1일부터 적용되는 수질오염물질 기준으로 청정지역 수질 내에 카드뮴 함유량 0.02 mg/L이하, 수은함유량 0.001 mg/L이하, 납함유량 0.1 mg/L이하, 크롬(Cr^{+3})함유량 0.5 mg/L이하, 구리 함유량 1 mg/L이하, 아연 함유량 1 mg/L이하, 니켈 함유량 0.1 mg/L 이하 등 “수질허용기준조건”이 제시되었다[2].

이로 인해 현재까지 중금속 제거와 회수는 청정 환경을 보전하기 위한 중요한 과제로 인식되

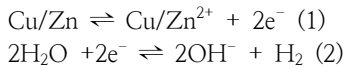
어 많은 연구가 수행 되었다. 중금속은 독성 유기 화합물과 달리 생물 분해성이 없으므로 동식물 조직에 축적되어 다양한 질병과 장애를 유발한다. 중금속은 폐수 중에 다양한 형태 및 화학종으로 존재하며 그 형태에 따라 인체에 미치는 영향도 다양하다. 현재 중금속 폐수를 처리하는데 침전시키는 방법이 많이 사용되고 있다. 이는 용해도 이하의 저농도 폐수는 처리할 수 없고, 시안화 이온 등에 화학반응이 저해 받으므로 2차 처리로 수중 중금속을 이온 교환법, 흡착법, 전기화학법, 역삼투압법 등으로 처리한다. 이 방법들은 재래식 기술로써 전처리를 필요로 하거나, 화학약품으로 인한 2차 오염의 문제인 환경적인 문제뿐만 아니라, 초기 설치비, 운영비 등 경제적인 측면에서도 많은 문제가 발생하게 된다. 이를 효율적으로 처리하기 위한 시스템이 실용화되기 위해서는 기존 중금속 제거 시스템에 비해 경쟁력이 있어야 하며, 또한 기존 처리 기술과도 조화를 이루어야 할 것이다[3]. 본 연구에서는 구리 아연 합금 소재와 합성 알루미늄 실리케이트를 이용하여 친환경적으로 중금속 제거능(Cd, Zn, Cu, Pb, Hg, Sn, Ni, Cr(III))과 합성 알루미늄 실리케이트가 중금속 흡착제로서의 적용이 가능한지 여부에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험 이론

2.1. Redox 반응

본 연구에 적용된 redox 반응이란 reduction-

oxidation의 약자로서 산화 환원의 복합어이다. 여기서 말하는 redox 반응은 전자의 이동에 의하여 금속이온이 환원되어서 석출될 수 있다. Redox 합금의 전기화학적 에너지와 촉매전위에 의한 것으로 설명될 수 있으며, 다양한 목적에 부합되어 적용할 수 있다. 용액 내의 산화 환원 반응은 다음과 같다[4].



산화 환원 반응에서 Zn은 Pb, Cu, Cd 와 같은 중금속에 비하여 상대적으로 이온화 경향이 크다. 어떤 원소가 그보다 이온화 경향이 작은 이온을 함유하는 수용액과 접하면 이온의 치환반응을 일으키는데 이를 이온 시멘테이션 효과라고 한다. 이이온화 경향차이(Li > K > Ca > Na > Mg > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Cd > Ni > Sn > Pb > H > Sb > Cu > C > Hg > Ag > Pt > Au)가 클수록 더 빨리 이온화 되며, 상대적으로 이온화 경향이 작은 이온들은 수산화물로 석출된다[5]. 중금속 성분 중 크롬(Cr⁺³)은 아연과 이온화 경향 차이가 크진 않지만 크롬(Cr⁺³)은 redox반응을 통하여 발생한 OH⁻ 이온이 Cr⁺³와 결합하여 Cr(OH)₃으로 수산화물의 침전을 생성하여 제거할 수 있다[6].

2.2. 흡착 반응

용해성 실리케이트가 알카리족 금속이외의 금속과 공존할 경우 금속 실리케이트염이 침전되며, Al 산화물과 실리콘 산화물은 특별한 친화력이 있어서 균일한 격자구조를 가진 침전물을 생성한다고 하며 이 합성 알루미늄 실리케이트를 통과하여 redox 반응의 결과로 증가한 아연 이온을 흡착처리 하고자 한다[6].

제올라이트보다 반응성을 크게 하기 위해용액 중에 존재하는 알루미늄과 실리케이트의 농도비를 조절하여 크기 88 μm로 효율성을 높인 합성 알루미늄 실리케이트가 금속이온의 흡착에 효율적이라고 알려져 있다[7].

3. 실험 장치 및 방법

3.1. 중금속 합성폐수 조제

실험에 사용된 중금속 용액은 합성 폐수를 제조하여 사용을 하였다. 합성폐수 속에 있는 제거 대상 중금속들은 국내 산업폐수 및 도금 폐수에서 주로 많이 발견되는 2가 금속 중 납 이온, 구리 이온을 주 제거 대상으로 정하였으며 다른 금속(니켈, 크롬(Cr⁺³), 수은, 주석)들도 첨가하였다. 모든 시료 용액은 3차 증류수에 녹여 각각을 10 mmol/L로 조제한 후 이를 필요한 0.5 mmol/L로 희석하여 실험을 진행하였다[8-9]. 본 연구에서 사용되던 시약은 Pb(NO₃)₂ (Samchun chemical, Korea), Cu(NO₃)₂•3H₂O (Yakuri pure chemical, Japan), NiCl₂•6H₂O (Samchun chemical, Korea), Cd(NO₃)₂•4H₂O (Junsei chemical, Japan), Cr(NO₃)₃•9H₂O (Samchun chemical, Korea), Hg(NO₃)₂•H₂O (Daejung, Korea), SnCl₂•2H₂O(Daejung, Korea) 이다. 모든 실험은 3회의 실험값을 평균하여 결과 값을 제시하였다.

3.2. Cu-Zn 합금소재

본 실험에 사용된 구리-아연 합금소재는 평균 두께가 200 μm로 된 구리와 아연의 합금 비율이 6:4인 Muntz metal 황동섬유이다. 이 소재를 이용한 여러 연구가 국내외 학회에서 발표한 바가 있다[10-13]. 이번 연구에서는 산화 환원 반응의 일종인 시멘테이션 반응에 의하여 여러 조건에 의한 중금속 처리 효율을 연구하고자 하였다.

3.3. 합성 Al-silicate

본 실험에 사용된 알루미늄실리케이트는 기존의 알루미늄실리케이트와 달리 평균 직경 88 μm로 2000배, 10,000배로 확대하여 주사 전자 현미경으로 분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 2에서 보듯이 조성 비율이 O 53.92 %, Si 32.82 %, Al 3.90 %, Na 7.80 %, S 1.56 % 로 이루어졌으며 흡착성이 뛰어나, Cu-Zn 소재를 이용하여 중금속을 1차 처리한 결과로 생성된 아연 이온을 흡착 제거하고자 하였다.

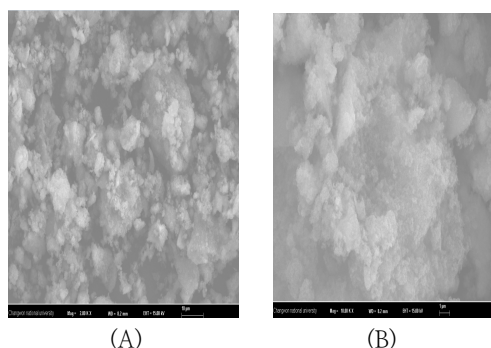


Fig. 1. SEM image of (A) Al-silicate(x2k), (B) Al-silicate(x10k).

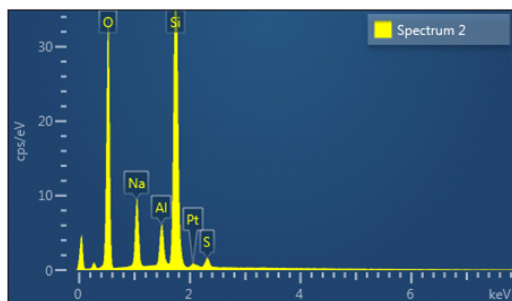


Fig. 2. Composition of Synthesized Al-Silicate analyzed by EDX.

3.4. 실험 장치

실험 장치는 Fig. 3과 같다. 반응기는 아크릴 소재로 제작하여 사용하였다. 펌프(MASTERFlex® easy-load 7519-00, USA)를 가동시킬 때에는 규격 17 mm 실리콘 튜브를 사용하였다. 유량계(Dwyer사, USA, 2010.)는 유량범위가 0.35~2.5 L/min인 것을 사용하였다. 중금속을 0.5 mmol/L로 희석하여 증류수 3 L에 넣어 섞은 후, 교반기를 사용하여 30 분~1 시간 정도 충분히 교반시켜준다. 교반시킨 후 3일 정도 침전시킨 후 여과를 거쳐서 중금속 원액으로 사용하였다[14]. Redox reactor 안에 Cu-Zn 합금 세사를 200 g, adsorption reactor 안에 알루미늄실리케이트 100 g으로 실험을 진행하였다. 이 때 수조의 부피는 3 L이다.

폐수 원액에서의 중금속의 농도가 0.5 mmol/L를 바탕으로 반응기에서 Cu-Zn 합금 소재를 통하여 1회 처리되어 나오는 폐수 100 mL를 채취하고, 알루미늄실리케이트를 통하여 1회 처리되어 나온 시료를 100 mL 채취하였다. 순환실험에

서는 Cu-Zn 합금소재를 각각 5분, 10분, 30분, 1시간 동안 순환시켜 얻은 시료들의 pH, 전위차(ORP)를 측정하고, 비색계와 ICP, 및 수은분석기를 통하여 합성폐수의 중금속 처리 경향을 보고자 하였다. 유량은 1 L/min으로 실험을 진행하였다[15].

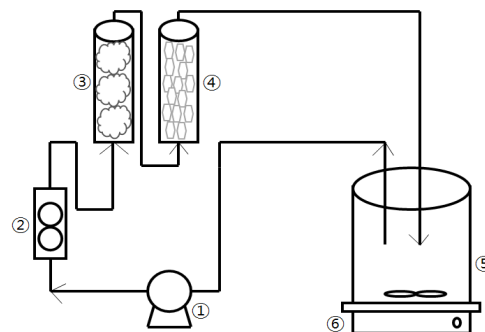


Fig. 3. Redox reactor system.

① Pump ② Flow meter ③ Redox reactor ④ Adsorption reactor ⑤ Wastewater ⑥ Agitator

3.5. 분석 방법

중금속의 분석은 수질오염공정시험기준에 따라 비색계(HANNA instruments, HI 83208, US)를 통하여 아연농도를 분석하였다. 또한 ICP(Inductively Coupled Plasma-Mass analysis, X-series II, USA)를 이용하여 Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Sn 성분을 분석하였다. Hg은 수은분석기(MA-3000, Japan)를 이용하여 분석하였다.

3.6. 온도에 따른 중금속 제거 실험

중금속 용액에서 Cu-Zn 합금의 시멘테이션 반응에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 초기 온도 10, 20, 30, 40, 50, 60 °C에서 중금속의 농도 0.5 mmol/L인 3 L의 용액을 1회 처리하여 실험을 행하였다. 처리액을 산화 환원 반응에 의한 중금속의 제거 효율을 비교해보고자 하였다.

3.7. 유량에 따른 중금속 제거 실험

유량의 1.0 L/min을 바탕으로 유량을 변화시켜가면서 제거 효율의 변화를 실험하고자 하였다. 초기 유량을 0.5 L/min, 1.0 L/min, 1.5 L/min, 2.0 L/min로 조정하였고, 중금속의 농도 0.5 mmol/L인 3 L의 용액을 1회 처리하여 실험을 행하였다. 처리액을 산화환원 반응에 의한 중금

속의 제거 효율을 비교해보고 200 g의 구리 아연 소재와 100 g의 알루미늄 실리케이트 흡착제로 제거할 수 있는 최적의 유량을 찾고자 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 기초실험결과

중금속의 농도가 0.5 mmol/L인 합성폐수 3 L를 1회 통과시켜 중금속 제거 효율을 살펴본 결과 Table 1에 나타난바와 같이 ICP 및 수은분석기 분석 결과 Cu-Zn 합금소재만으로도 아연을 제외한 나머지 중금속들이 1회 처리를 통하여 수은은 98.0 %, 주석 92.0 %, 구리 91.4 %, 크롬(Cr^{+3}) 100.0 %으로 제거되었다. 나머지 중금속은 납 58.0 %, 니켈 50.0 %, 카드뮴 40.0 %가 제거되었다. 3가 크롬은 시멘테이션 효과보다는 이온화 되서 Cr^{3+} 이 redox 반응으로 발생한 OH^- 이온과 결합하여 수산화물로 침전된 것으로 보인다. 반면에 Cu-Zn 합금 소재를 통과하면 아연은 오히려 0.25 ppm에서 51 ppm으로 시멘테이션 반응으로 인하여 상대적으로 증가하였다. 증가한 아연은 알루미늄실리케이트 1회 처리하였더니 pH 4.37에서 pH 11.14로 산성에서 염기성으로 변화하였고, 아연이 거의 100.0 % 제거되는 효과를 얻었다. 또한 반응 후 알루미늄 이온은 증가하지 않는 것으로 보아 이온 교환이 아닌 흡착으로 아연 및 중금속 이온들을 제거할 수 있는 것으로 나타났다.

Table 1. Heavy metal removal efficiency with respect to the original solution by Cu-Zn reduction reaction and Al-Silicate adsorption reaction.

	Original conc. (ppm)	After Redox reaction (ppm)	After Adsorption (ppm)	Remove efficiency (%)
Zn	0.25	51	0	100.0
Ni	40	20	0.5	98.8
Pb	42	17.5	1.4	96.7
Cu	35	3	0.01	99.9
Cd	75	45	0.5	99.3
Cr	15	0	0	100.0
Hg	10	0.2	0	100.0
Sn	45	3.6	0.9	98.0

4.2. 시간에 따른 중금속 제거 실험 결과

중금속들이 이온화된 원액에서 redox 반응기로 처리할수록 제일 이온화 경향이 큰 아연은 이온화 되고, 아연보다 이온화 경향이 작은 중금속들이 석출된다는 원리를 이용하여 Fig. 4에서 보듯이 3시간동안 redox 순환만 하였다. 그 결과, redox 반응 1회 처리만으로도 약 50 ppm까지 증가하였으며, 시간이 지날수록 아연 농도는 2시간 만에 400 ppm까지 증가하였다. 이는 계속 redox 반응이 이루어짐을 알 수 있었으며, 3시간 순환시켰을 때는 아연 농도가 350 ppm으로 오히려 감소하였다. 이는 더 이상 반응이 일어나지 않고 평형에 도달하는 것으로 사료된다.

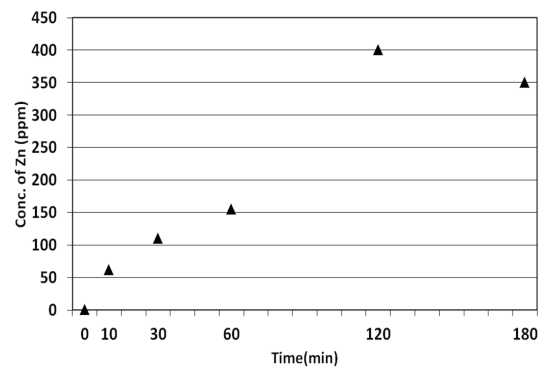


Fig. 4. Zn concentration change of synthetic wastewater with respect to the operation time in the recycle reaction system.

4.3. 온도에 따른 중금속 실험 결과

합성폐수의 온도에 따른 중금속 제거율 사이의 관계를 확인하기 위해 먼저 redox 반응기를 처리한 결과 아연의 농도 변화는 수온이 60 °C일 때 0.2 ppm에서 92 ppm으로 가장 컸으며, 10 °C에서 30 °C까지는 변화율이 50 ppm 정도로 비슷한 결과를 보였다. 초기 온도에 따라 redox 반응기를 1회 처리한 용액에 Al-Silicate 1회 처리를 하였더니 온도에 따라 미미한 차이가 있었지만, 그래프에 고려할 만큼의 차이는 보이지 않고, 모든 온도 영역에서 제거가 잘 되었다. Table 2에서 보듯이 온도에 따른 중금속 제거율 사이의 상관관계를 확인하기 위해 redox 반응과 알루미늄 실리케이트 처리 후의 ICP 분석을 한 결과 증가한 아연도 거의 100.0 %로 제거되었으며, 다른 중금속들도 제거율이 거의 99.0 % 이상 제거되

Table 2. Heavy metal removal efficiency according to the various initial temperature at a single cycle treatment.

temperature		concentration(ppm)							
		Zn	Ni	Pb	Cu	Cd	Cr	Hg	Sn
20 °C	original	0	31	100	32	59	25.9	15	40
	treatment	0	0	0	0.01	0	0.028	0	0.01
	Removal efficiency (%)	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0	99.8	100.0	99.9
30 °C	original	0	32	101	31	58	25.4	17	45
	treatment	0	0	0	0.02	0.03	0.028	0	0
	Removal efficiency (%)	100	100	100	99.9	99.9	99.8	100	100
40 °C	original	0	30	100	31	57.5	25	15	42
	treatment	0.012	0.041	0.011	0.062	0.003	0.02	0.002	0.1
	Removal efficiency (%)	99.8	99.8	99.9	99.8	99.9	99.9	99.9	99.7
50 °C	original	0	29.9	100.3	30	56.6	24.7	20	40
	treatment	0.383	0.375	0.448	0.442	0.49	0.384	0.03	0
	Removal efficiency (%)	98.0	98.7	99.5	98.5	99.1	98.4	99.8	100.0
60 °C	original	0	31.6	11.10	32.5	60	26	10	30
	treatment	0	0	0	0.021	0	0	0	0.01
	Removal efficiency (%)	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	99.9

었다.

4.4. 유량에 따른 중금속 실험 결과

중금속이 함유된 폐수의 유량을 달리 하여 Cu-Zn 합금소재를 1시간 순환 실험하여 아연 농도를 Fig. 5에 나타내었다. 유량이 작을수록 redox 반응 후의 아연의 농도 변화율이 컸다. 증가한 아연을 합성 알루미늄 실리케이트로 1회 처리하여 중금속 제거한 결과를 ICP 분석하여 Table 3에 나타냈다. 흡착 반응으로 유량에 상관 없이 거의 모든 중금속들을 98.0 % 이상 매우 높은 효율로 제거시켰다. 이는 합성 알루미늄 실리케이트의 비표면적이 크고 금속이온의 흡착능력이 우수한 것으로 나타났다.

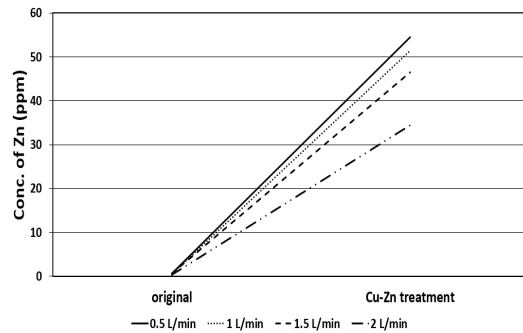


Fig. 5. Zn concentration change of synthetic wastewater according to the various discharge in the redox cyclic treatment system.

Table 3. Heavy metal removal efficiency according to the various initial flow rate at cycle treatment

%	Zn	Ni	Pb	Cu	Cd	Cr	Hg	Sn
0.5 L/min	100.0	99.9	98.8	100.0	95.0	94.0	100.0	99.5
1.0 L/min	98.2	100.0	100.0	99.9	99.9	99.8	98.5	98.5
1.5 L/min	99.7	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0	98.0	97.9
2.0 L/min	99.3	100.0	99.9	100.0	100.0	99.8	98.5	98.0

5. 결론

Cu-Zn 금속합금과 Al-silicate로 처리하여 중금속 제거율을 비교해본 결과 redox 1회 처리만으로도 크롬(Cr^{+3})은 100.0 %으로 전부 제거되었고, 수은은 98.0 %, 주석 92.0 %, 구리 91.4 %으로 높은 효과율을 보였다. 카드뮴, 니켈, 납도 각각 40.0 %, 50.0 %, 58.0 %가 제거 되었다. 아연은 중금속들에 비하여 이온화 경향이 커서 redox 반응으로 제거되는 것보다는 오히려 이온으로 발생하였다. 이를 합성 Al-Silicate로 1회 처리하여 ICP 분석한 결과 아연이 거의 100.0 % 제거되었다. 반응 후 알루미늄 이온이 검출되지 않았으므로 이온 교환이 아닌 흡착으로 제거됨을 알 수 있었다. 흡착은 유량과 온도에 상관없이 redox 반응 후 증가한 아연이 99.0 % 이상 제거되었고, 구리, 카드뮴, 수은, 납, 주석, 니켈, 크롬(Cr^{+3})도 전부 98.0 % 이상 제거되었다. 이로써, redox 반응과 흡착 반응 결과 폐수 속에 존재하는 중금속들을 제거하여 방류수 수질 기준을 만족한다는 결론을 도출할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2015-2016년도 창원대학교 자율연구과제 연구비지원으로 수행된 연구결과임.

References

1. J. Choong and S. S. Choi, A study on heavy metal removal using alginic acid, *J. of KORRA*, **15**(4), 107 (2007).
2. S. H. Han, Establishment of technology-based effluent standards for conventional pollutants in the steel industry, *Yeungnam University Master of Science Dissertation*, (2014).
3. B. C. Paik and K. B. Kim, Effect of temperature on heavy metals removal from acid mine drainage, *Journal of Environmental Research Institute*, **2**, 25 (1999).
4. Y. C. Lee and D. Y. Ko, A study on the removal of heavy metals using functional group on the surface of discarded automotive tires, *J. of KSEE*, **29**(3), 357 (2007).
5. M. S. Kim, B. S. Kim, E. Y. Kim, S. K. Kim, and J. C. Lee, Recovery of Platinum group metals from the leach solution of spent automotive catalysts by cementation, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **20**(4), 36 (2011).
6. M. H. Lim, M. J. Kim, Stabilization of residual heavy metals after soil washing of mine tailings contaminated with arsenic and heavy metals, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**(1), 67 (2014).
7. J. N. Shin, A study on the continuous heavy metal removal in aqueous solution using crab shell packed column, *Catholic University Master of Science Dissertation*, (2002).
8. M. H. Lim, M. J. Kim, Stabilization of residual heavy metals after soil washing of mine tailings contaminated with arsenic and heavy metals, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**(1), 67 (2014).
9. J. Y. Lee, Y. S. Kim, Y. H. Kwon, S. H. Kong, S. Y. Park, C. H. Lee, and H.R. Sung, A study of heavy metal-contaminated soil remediation with a EDTA and boric and composite(II) : Cd and Cr, *Journal of KoSSGE*, **9**(4), 8 (2004).
10. J. Y. Song, J. W. Park, and J. H. Kim, A study on the treatment of refractory organics by redox reaction of Cu-Zn metal alloy, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **30**(1), 166 (2013).
11. T. K. Kim, J. H. Kim, and J. Y. Song, A study on the removal of phosphorus from wastewater by redox reaction of Cu-Zn metal alloy, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **32**(1), 78 (2015).
12. H. S. Kim, A study on the antimicrobial activity of cyanobacteria by redox reaction of Cu-Zn alloy metal fiber, *Changwon University Master of Science Dissertation*, (2007).

13. H. S. Kim, S. H. Lee, J. H. Kim, K. H. Park, and J. Y. Song, A study on the antimicrobial activity of microcystis aeruginosa by redox reaction of Cu-Zn alloy metal fiber, *J. of The Korean oil chemists' Soc.*, **25**(2), 168 (2008).
14. I. K. Sung, J. Y. Song and S. B. Kim, Preparation of chitosan/poly- γ -glutamic acid nanoparticles and their application to removal of heavy metals, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(4), 475 (2011).
15. E. M. Gwon, S. K. Hong, J. H. Kim, W. J. Jung, and M. J. Yoo, Impact of the silicate polymerization on the formation of insoluble aluminium silicate, *J. of KSEE*, **29**(6), 654 (2007).
16. Y. G. Seo and D. K. Lee, Removal of heavy-metal ions from aqueous solution by hydroxyapatite, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **33**(3), 360 (1995).
17. H. K. An, B. Y. Park, and D. S. Kim, The removal of heavy metals by crab shell in aqueous solution, *J. of the Korean Environmental Sciences Society*, **9**(5), 409 (2000).
18. J. H. Park, G. J. Choi and S. H. Kim, Effects of pH and slow mixing conditions on heavy metal hydroxide precipitation, *J. of KORRA*, **22**(2), 50 (2014).
19. W. S. Shin and Y. K. Kim, Adsorption characteristics of synthetic heavy metals (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+}) by bentonite, *J. of KORRA*, **22**(2), 17 (2014).
20. E. Vunain, A. Mishra and B. Mamba, Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, **86**, 570 (2016).
21. R. Mukherjee, P. Bhunia and S. De, Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane, *Chemical Engineering Journal*, **292**, 284 (2016).