



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0119283  
(43) 공개일자 2007년12월20일

(51) Int. Cl.

*C02F 1/62* (2006.01) *C02F 1/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0053711

(22) 출원일자 2006년06월15일

심사청구일자 2006년06월15일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김지형

서울 송파구 문정동 올림픽 웨밀리 아파트  
227-1001

지원현

서울 송파구 거여동 거여아파트 406동 1105호  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 7 항

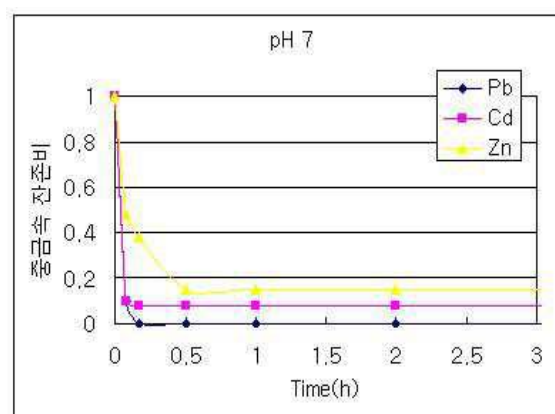
(54) 동물뼈를 이용한 수중의 중금속 제거방법 및 그를 포함하는수처리방법

### (57) 요약

수중의 중금속을 제거하는 방법이 제공된다.

본 발명에 따른 수중의 중금속을 제거하는 방법은 (a) 반응기 내에 중금속이 용해되어 있는 물을 채우는 단계; (b) 상기 중금속이 용해되어 있는 물을 하이드록시아퍼타이트(hydroxyapatite;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )를 포함하는 동물 뼈와 접촉시키는 단계; 및 (c) 상기 하이드록시아퍼타이트의 칼슘과 상기 중금속을 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 수중의 중금속을 높은 제거율과 빠른 속도로 제거할 수 있으며 동물뼈를 재활용할 수 있고, 동물뼈를 수중의 중금속 농도에 따라 적정량을 사용하는 경우, 높은 중금속 제거율을 유지하면서 수중의 잔류 인산이온의 농도는 감소시킬 수 있다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**황안나**

서울 성북구 정릉1동 경남아파트 102동 1502호

**황선근**

경기 용인시 수지구 신봉동 LG 자이1차아파트 115  
동 1904호

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 반응기 내에 중금속이 용해되어 있는 물을 채우는 단계;
- (b) 상기 중금속이 용해되어 있는 물을 하이드록시아파타이트 (hydroxyapatite;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )를 포함하는 동물뼈와 접촉시키는 단계; 및
- (c) 상기 하이드록시아파타이트의 칼슘과 상기 중금속을 치환하는 단계를 포함하는 수중의 중금속을 제거하는 방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 동물뼈는 돼지뼈인 것을 특징으로 하는 수중의 중금속을 제거하는 방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 중금속은 납, 카드뮴, 아연, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 수중의 중금속을 제거하는 방법.

### 청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 중금속이 아연일 때, 수중의 아연에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 물비가 0.89~1.58에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 수중의 중금속을 제거하는 방법.

### 청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 중금속이 카드뮴일 때, 수중의 카드뮴에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 물비가 1~2에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 수중의 중금속을 제거하는 방법.

### 청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 중금속이 납일 때, 수중의 납에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 물비가 1~2에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 수중의 중금속을 제거하는 방법.

### 청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 수중의 중금속을 제거하는 방법을 포함하는 수처리방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<2> 본 발명은 수중의 중금속을 제거하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수중의 중금속을 높은 제거율과 빠른 속도로 제거할 수 있으며 동물뼈를 재활용할 수 있고, 동물뼈를 수중의 중금속 농도에 따라 적정량을 사용하는 경우, 높은 중금속 제거율을 유지하면서 수중의 잔류 인산이온의 농도는 감소시킬 수 있는 수중의 중금속을 제거하는 방법에 관한 것이다.

<3> 고도의 산업발달로 말미암아 유해 산업 폐기물의 배출량 또한 증가하고 있는 추세이다. 특히 도금, 제련, 금속, 광산, 전자, 피혁, 화학 등의 분야에서는 중금속 폐수의 배출이 문제가 되고 있다. 공장폐수 중 광산, 제련업, 도금공장, 염료 및 피혁업체 등에서 유출되는 폐수는 카드뮴, 납 이온 등 인체에 유해한 중금속이온이 포함되어

있다. 이러한 중금속은 인체에 대한 단기적인 피해뿐만 아니라 자연환경에 대해 장기적인 오염을 일으킨다.

- <4> 이들 중금속 이온을 제거하기 위해 주로 사용하는 처리법으로는 화학응집 침전법, 증발법, 이온교환수지법, 역삼투막법, 전기투석법 등이 있으나 이들 기술은 경제적, 기술적으로 제한되어 있었다.
- <5> 상기 화학응집침전법은 폐수에 암모니아수, 소석회 등 다량의 알칼리를 가하여 용액의 pH를 10 이상으로 올리면 중금속이온과 수산화물을 만들면서 침전하므로 이들을 분리하여 처리할 수 있는 방법으로, 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소비가 상대적으로 낮아 중금속 함유 폐기물의 처리에 경제적이다. 그러나 폐수처리시 주로 문제되는 납이나 카드뮴은 침전하기 어렵고 중금속 제거율이 낮으며 많은 양의 화학 응집제가 사용된다는 등의 문제점이 있었다.
- <6> 증발법은 에너지 비용이 높고 비휘발성 물질의 농도가 증가된다는 문제점이 있었다.
- <7> 이온교환수지법은 제거율이 높고 저농도의 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 장점이 있으나 금속의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우 비경제적이라는 문제점이 있었다.
- <8> 역삼투막이나 전기투석과 같은 박막을 이용하는 기술은 설치비용과 운전비용이 고가라는 문제점이 있었다.
- <9> 종래 자원을 재활용하여 산업폐수 중 중금속을 제거하는 방법으로는 대한민국 등록특허 제10-0494492에 개시된 감람석을 이용한 중금속함유 폐수처리 방법이 있으나, 이는 흡착유발 산화광물인 감람석 미세분말을 흡착제로 이용하여 중금속을 흡착제거 하는 방법으로 장시간이 소요된다는 문제점이 있었다.
- <10> 또한 돼지뼈 등 동물의 뼈는 도축과정이나 음식물제조과정에서 폐기물로 발생하고 있으나, 매립 등의 방법으로 처리하는 것 외에는 마땅한 사용처가 없어 재활용의 필요성이 제기되고 있었다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

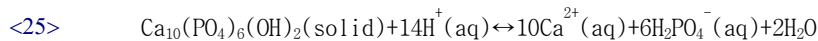
- <11> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 수중의 중금속을 빠른 속도와 높은 제거율로 제거할 수 있으며, 동물의 뼈를 활용할 수 있는 수중의 중금속을 제거하는 방법을 제공하는 것이다.
- <12> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기의 수중의 중금속을 제거하는 방법을 포함하는 수처리 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

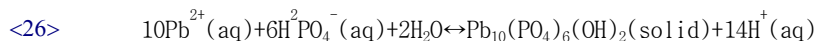
- <13> 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, (a) 반응기 내에 중금속이 용해되어 있는 물을 채우는 단계; (b) 상기 중금속이 용해되어 있는 물을 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )를 포함하는 동물뼈와 접촉시키는 단계; 및 (c) 상기 하이드록시아파타이트의 칼슘과 상기 중금속을 치환하는 단계를 포함하는 수중의 중금속을 제거하는 방법을 제공한다.
- <14> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 동물뼈는 돼지뼈일 수 있다.
- <15> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 중금속은 납, 카드뮴, 아연, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <16> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 중금속이 아연일 때, 수중의 아연에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 몰비가 0.89~1.58에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시킬 수 있다.
- <17> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 중금속이 카드뮴일 때, 수중의 카드뮴에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 몰비가 1~2에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시킬 수 있다.
- <18> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 중금속이 납일 때, 수중의 납에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 몰비가 1~2에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시킬 수 있다.
- <19> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 수중의 중금속을 제거하는 방법을 포함하는 수처리방법을 제공한다.
- <20> 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

- <21> 본 발명에 따른 수중의 중금속을 제거하는 방법은 (a) 반응기 내에 중금속이 용해되어 있는 물을 채우는 단계; (b) 상기 중금속이 용해되어 있는 물을 하이드록시아퍼타이트를 포함하는 동물뼈와 접촉시키는 단계; 및 (c) 상기 하이드록시아퍼타이트의 칼슘과 상기 중금속을 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 수중의 중금속을 빠른 속도와 높은 제거율로 제거할 수 있으며, 동물의 뼈를 활용할 수 있다는 장점을 갖는다.
- <22> 상기 (a)단계의 반응기 내에 중금속이 용해되어 있는 물을 채우는 단계는 공지의 방법에 의할 수 있고, 상기 반응기는 회분식, 배치식 등 그 형태에 제한이 없다.
- <23> 상기 (b)단계의 접촉단계는 상기 중금속이 용해되어 있는 물에 상기 동물뼈를 주입하거나, 동물뼈로 충전된 층에 대하여 중금속이 용해되어 있는 물을 통과시키는 등의 방법에 의할 수 있으며, 그 접촉방법이 상기의 경우로 제한되는 것은 아니다. 또한 접촉을 활발하게 하기 위해 공지의 교반, 혼합장치와 방법을 사용할 수 있으며, 상기의 동물뼈는 분말상태로 사용할 수 있다. 상기 교반은 상기 동물뼈의 하이드록시아퍼타이트의 칼슘과 중금속의 치환을 돕기 위한 것으로 교반방법은 임펠러, 스테틱믹서 등 종래 공지의 기술에 의할 수 있다.
- <24> 상기 (b)단계 및 (c)단계를 거쳐, 동물뼈에 함유된 하이드록시아퍼타이트(hydroxyapatite;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )에 의해 수중의 중금속이 제거되는 과정은 하기의 반응식 1 및 반응식 2에 의한 것으로 판단된다.

### 반응식 1



### 반응식 2



- <27> 상기 반응식 1은 용해반응으로, 뼈에 함유된 하이드록시아퍼타이트(hydroxyapatite;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )의 칼슘이 용해되어 수중에서 이온형태로 존재하게 되고, 상기 반응식 2는 침전반응으로 수중의 중금속이온(납이온 등)이 칼슘과 치환되어 침전되는 것으로 판단된다. 상기의 반응에 의해 동물뼈에 다량 함유된 하이드록시아퍼타이트의 칼슘이 수중의 중금속인 납 등과 치환되면서 용해도가 매우 낮은 불용성의 인산염 또는 광물질(mineral)을 형성하는 것으로 판단된다. 상기 반응식 2에 의해 형성된 중금속의 인산염은 용해도적( $K_{sp}$ )이 매우 낮으므로 pH 등의 변화에 큰 영향을 받지 않고 안정적으로 수중에서 제거될 수 있다. 상기와 같이 pH의 영향을 크게 받지 않으므로 초기 pH의 영향을 받지 않아 넓은 범위의 pH의 영역에서 본 발명을 이용하는 것이 가능하다. 즉 알칼리성 조건에서는 pH가 커지므로 인산염과 중금속의 결합력이 커지게 되어 중금속이 칼슘과 치환되어 제거가 가능하고, 산성영역에서는 상기 반응식 1 및 반응식 2에 의해 칼슘과 중금속의 치환반응이 진행하게 되고 최종적으로는 불용성의 인산염 또는 광물질(mineral)을 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 초기 pH 4~6에서는 납, 카드뮴, 아연 등의 중금속 이온이 방출되기 때문에 pH가 증가하는 반면, 초기 pH 7에서는 반대로 pH가 감소한다. 따라서 pH 5.7~6.4의 범위에서 반응이 종결되게 되고, 상기 범위에서 불용성 염 또는 광물질(mineral)이 형성되는 것으로 판단된다. 따라서 본 발명은 수용액의 초기 pH에 관계없이 수중의 중금속 제거에 효과적이라고 할 수 있다.

- <28> 또한 BET- $\text{N}_2$  흡착실험법에 의한 표면적이 돼지뼈의 경우  $7.3240\text{m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었고 종래 흡착제로 사용되고 있는 카올리나이트의 BET- $\text{N}_2$  흡착실험법에 의한 표면적이  $10\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 인 것으로 보아 동물뼈도 중금속 흡착능력이 있는 것으로 생각할 수 있다.

- <29> 상기 단계를 거친 후, 수중에 미반응의 인이 잔류하는 경우에는 응집침전법과 같은 화학적 방법, 생물학적 방법 등의 공지된 인제거 방법을 사용하여 제거할 수 있다.

- <30> 상기 동물뼈는 돼지뼈를 사용할 수 있다. 돼지뼈를 XRF로 분석한 결과 CaO 51.60중량%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  41.02중량%를 나타내는 반면, 계의 껍질은 CaO 23.06중량%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  3.85중량%를 나타내고, 굴껍데기는 CaO 52.50중량%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.17중량%를 나타내는 것으로 보아 돼지뼈는 계의 껍질이나 굴껍데기에 비해 칼슘과 인을 주된 구성원소로 하는 하이드록시아퍼타이트의 구성비율이 높은 것으로 판단된다. 따라서 상기 반응식 1 및 반응식 2에 따라 수중의 중금속 제거에 유효한 하이드록시아퍼타이트의 구성비율이 높으므로 돼지뼈를 수중의 중금속제거에 유용하게 사용할 수 있다고 판단된다. 소뼈 등은 장식적 목적이나 도자기의 원료 등으로 사용되어 재활용처가 있으나 상기 돼지

뼈는 식용으로 많이 사용되어 그 배출량이 많음에도 재활용처가 마땅하지 않아 사후 처리는 매립에 의존할 수밖에 없어 본 발명에서 돼지뼈를 사용함으로써 돼지뼈의 재활용 측면에서도 유용하다고 판단된다. 다만 본 발명이 돼지뼈에 한정되는 것은 아니고 하이드록시아파타이트를 포함 하고 있는 동물뼈에 모두 적용된다고 할 수 있다.

- <31> 본 발명은 아연, 카드뮴, 납 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 중금속을 포함하는 물에 대하여 적용할 수 있다.
- <32> 또한 상기 중금속이 아연일 때는 수중의 아연에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 몰비가 0.89~1.58에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시킬 수 있다. 상기 몰비가 0.89 미만일 때는 중금속 제거율이 충분하지 않을 염려가 있고, 1.58을 초과하는 경우에는 수중에 잔존하는  $PO_4^{3-}$ 의 농도가 증가할 수 있어 추가적인 인제거공정이 필요할 염려가 있다.
- <33> 또한 상기 중금속이 카드뮴일 때, 수중의 카드뮴에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 몰비가 1~2에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시킬 수 있다. 상기 몰비가 1 미만일 때는 중금속 제거율이 충분하지 않을 염려가 있고, 2를 초과하는 경우에는 수중에 잔존하는  $PO_4^{3-}$ 의 농도가 증가할 수 있어 추가적인 인제거공정이 필요할 염려가 있다.
- <34> 또한 상기 중금속이 납일 때, 수중의 납에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 몰비가 1~2에 해당하는 양의 동물뼈를 상기 중금속이 용해되어 있는 물과 접촉시킬 수 있다. 상기 몰비가 1 미만일 때는 중금속 제거율이 충분하지 않을 염려가 있고, 2를 초과하는 경우에는 수중에 잔존하는  $PO_4^{3-}$ 의 농도가 증가할 수 있어 추가적인 인제거공정이 필요할 염려가 있다.
- <35> 상기와 같이 중금속의 종류에 따라 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 몰비가 달라지는 이유는 처리대상인 중금속이 수화된 경우 중금속이온반경이 차이가 나기 때문인 것으로 판단된다. 즉 수화되었을 때 납이온, 카드뮴이온, 아연이온 순으로 이온의 크기가 작아지게 되고, 이온반경이 큰 이온일수록  $PO_4^{3-}$ 와 결합할 수 있는 표면적이 커지기 때문인 것으로 판단된다.
- <36> 상기와 같이 수중의 중금속에 대한 동물뼈중 하이드록시아파타이트형태인 인의 몰비를 적절한 범위에서 사용하는 경우 수중에 잔존하는  $PO_4^{3-}$ 의 농도를 적절한 범위에서 조절할 수 있어 추가적인 인제거 방법을 적용하지 않아도 된다는 장점을 갖는다.
- <37> 상기의 방법을 실시하기 전이나 실시한 후 급속여과, 침전 등 공지의 기술을 적용하여 추가로 수처리를 할 수 있다.
- <38> 이하, 첨부된 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.
- <39> 실시예 1
- <40> 시중의 음식점(서울시 성북구 일대의 음식점)에서 버려지는 돼지뼈를 수거하여 유기물을 제거하고 건조시킨 후, 파쇄하고 200번체( $74\mu m$ )를 통과시켜 돼지뼈 분말을 준비하였다. 상기 돼지뼈 분말에 대하여 CRM-BCR 684 프로토콜(protocol)에 의한 인분획(phosphorus fraction)실험 결과 총인이 930mg/kg 포함되어 있었고, 그 중 하이드록시아파타이트형태의 인산염은 83.86%가 함유되어 있었다. 0.1N HCl(삼전순약공업(주) 제조)과 0.5N NaOH(삼전순약공업(주) 제조)를 이용하여 pH를 7로 조정된 아연(KAN AAS, 1000ppm 표준원액) 20ppm, 100ml 수용액에 상기 돼지뼈 분말 22.49g(뼈중 하이드록시아파타이트 형태인 인/아연 몰비=0.5)을 주입하고, 항온조(shaking incubator; 조선과학기계)에서 교반속도 30rpm, 반응온도 25℃를 유지하면서 24시간 동안 교반한 후 필터(ADVANTEC MFS, Inc., 일본)로 여과하였다. 수중에 잔존하는 아연의 농도는 ICP-AES(Jobin Yvon 138 Ultima 2C)로 측정하였고, 잔류  $PQ^{3-}$  농도는 IC(Dionex LC20, 미국)로 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- <41> 실시예 2
- <42> 아연 수용액(10ppm) 및 돼지뼈 분말 10g(뼈중 하이드록시아파타이트 형태인 인/아연 몰비=0.89)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

- <43> 실시예 3
- <44> 아연 수용액(10ppm) 및 돼지뽕 분말 15g(뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/아연 몰비=1.33)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- <45> 실시예 4
- <46> 아연 수용액(10ppm) 및 돼지뽕 분말 18g(뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/아연 몰비=1.58)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- <47> 실시예 5
- <48> 아연 수용액(5ppm) 및 돼지뽕 분말 7.24g(뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/아연 몰비=2)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

**표 1**

<49>

|       | 돼지뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/아연 몰비 | 아연 제거율(%) | 잔류 $PO_4^{3-}$ 농도(ppm) |
|-------|-----------------------------|-----------|------------------------|
| 실시예 1 | 0.5                         | 50.6      | 불검출                    |
| 실시예 2 | 0.89                        | 87.8      | 불검출                    |
| 실시예 3 | 1.33                        | 97.3      | 30.5                   |
| 실시예 4 | 1.58                        | 98.2      | 65.8                   |
| 실시예 5 | 2                           | 98.4      | 113.2                  |

<50> 상기 표 1에 나타난 바와 같이 돼지뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/아연 몰비가 커질수록 제거율은 커지는 경향을 나타내는 것으로 보아 뽕중에 포함되어 있는 하이드록시아퍼타이트의 칼슘이 인산과 치환된 것으로 판단된다. 돼지뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/아연 몰비가 0.89~1.58의 범위일 때는 아연 제거율이 높으면서 잔류  $PO_4^{3-}$  이온수치가 작아 추가적인 인제거 공정을 거칠 필요가 없거나, 경제적인 수준에서 인제거를 할 수 있다.

<51> 실시예 6

<52> 아연 수용액 대신 카드뮴 수용액(5ppm) 및 돼지뽕 분말 20g(뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비=0.5)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<53> 실시예 7

<54> 아연 수용액 대신 카드뮴 수용액(10ppm) 및 돼지뽕 분말 6.5g(뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비=1)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<55> 실시예 8

<56> 아연 수용액 대신 카드뮴 수용액(10ppm) 및 돼지뽕 분말 10g(뽕중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비=1.53)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<57> 실시예 9

<58> 아연 수용액 대신 카드뮴 수용액(5ppm) 및 돼지똥 분말 5g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비=2)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<59> 실시예 10

<60> 아연 수용액 대신 카드뮴 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 15g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비=2.3)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

## 표 2

<61>

|        | 돼지똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비 | 카드뮴 제거율(%) | 잔류 $\text{PO}_4^{3-}$ 농도(ppm) |
|--------|------------------------------|------------|-------------------------------|
| 실시예 6  | 0.5                          | 53.4       | 불검출                           |
| 실시예 7  | 1                            | 94.3       | 불검출                           |
| 실시예 8  | 1.53                         | 97.2       | 40.3                          |
| 실시예 9  | 2                            | 97.3       | 72.3                          |
| 실시예 10 | 2.3                          | 96.4       | 143.2                         |

<62> 상기 표 2에 나타난 바와 같이 돼지똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비가 커질수록 제거율은 커지는 경향을 보아 똥 중에 포함되어 있는 하이드록시아퍼타이트의 칼슘이 카드뮴과 치환된 것으로 판단된다. 돼지똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비가 1~2의 범위일 때는 카드뮴 제거율이 높으면서 잔류  $\text{PO}_4^{3-}$  이온수치가 작아 추가적인 인 제거 공정을 거칠 필요가 없거나, 경제적인 수준에서 인 제거를 할 수 있다.

<63> 실시예 11

<64> 아연 수용액 대신 납 수용액(20ppm) 및 돼지똥 분말 2.75g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비=0.5)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<65> 실시예 12

<66> 아연 수용액 대신 납 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 3.54g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비=1)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<67> 실시예 13

<68> 아연 수용액 대신 납 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 10g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비=1.41)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<69> 실시예 14

<70> 아연 수용액 대신 납 수용액(5ppm) 및 돼지똥 분말 2.75g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비=2)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<71> 실시예 15

<72> 아연 수용액 대신 납 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 10g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비=2.82)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

<73>

|        | 돼지똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비 | 납 제거율(%) | 잔류 $PO_4^{3-}$ 농도(ppm) |
|--------|----------------------------|----------|------------------------|
| 실시예 11 | 0.5                        | 62.3     | 불검출                    |
| 실시예 12 | 1                          | 93.6     | 불검출                    |
| 실시예 13 | 1.41                       | 98.2     | 22.7                   |
| 실시예 14 | 2                          | 99.2     | 67.9                   |
| 실시예 15 | 2.82                       | 99.5     | 143.8                  |

<74> 상기 표 3에 나타난 바와 같이 돼지똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비가 커질수록 제거율은 커지는 경향을 보아 똥중에 포함되어 있는 하이드록시아퍼타이트의 칼슘이 인산과 치환된 것으로 판단된다. 돼지똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비가 1~2의 범위일 때는 납 제거율이 높으면서 잔류  $PO_4^{3-}$  이온수치가 작아 추가적인 인제거 공정을 거칠 필요가 없거나, 경제적인 수준에서 인제거를 할 수 있다.

<75> 실시예 16

<76> 아연 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 10g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/아연 몰비=0.89)을 사용하고, pH를 3으로 조정하여 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

<77> 실시예 17

<78> 아연 수용액 대신 카드뮴 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 10g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비=1.53)을 사용하고, pH를 3으로 조정하여 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

<79> 실시예 18

<80> 아연 수용액 대신 납 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 10g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비=1.41)을 사용하고, pH를 3으로 조정하여 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

<81>

|       | pH | 중금속 | 돼지똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/중금속 몰비 | 중금속 제거율(%) | 잔류 $PO_4^{3-}$ 농도(ppm) |
|-------|----|-----|------------------------------|------------|------------------------|
| 실시예 2 | 7  | 아연  | 0.89                         | 87.8       | 불검출                    |

|        |   |     |      |      |      |
|--------|---|-----|------|------|------|
| 실시예 16 | 3 | 아연  | 0.89 | 86.3 | 불검출  |
| 실시예 8  | 7 | 카드뮴 | 1.53 | 97.2 | 40.3 |
| 실시예 17 | 3 | 카드뮴 | 1.53 | 96.8 | 52.8 |
| 실시예 13 | 7 | 납   | 1.41 | 98.2 | 22.7 |
| 실시예 18 | 3 | 납   | 1.41 | 98.0 | 28.3 |

<82> 표 4에 나타난 바와 같이 pH에 상관없이 상기의 모든 중금속에 대하여 중금속 제거율과 잔류  $\text{PO}_4^{3-}$  농도는 동일한 돼지똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/중금속 몰비에 있어서 유사한 값을 나타낸다고 판단된다. 따라서 본 발명에 의하면 초기pH에 영향을 받지 않고 수중의 중금속을 효과적으로 제거할 수 있다.

<83> 실시예 19

<84> 아연 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 10g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/아연 몰비=0.89)을 사용하고, 교반시작시간으로부터 5분, 10분, 30분, 1시간, 2시간 경과했을 때 잔존하는 중금속 농도를 측정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1의 중금속 잔존비는 하기의 수학식 1로 계산하였다.

### 수학식 1

<85> 중금속잔존비 = 측정시점의 중금속 농도(ppm)/초기 중금속 농도(ppm)

<86> 실시예 20

<87> 아연 수용액 대신 카드뮴 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 10g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/카드뮴 몰비=1.53)을 사용하고, 교반시작시간으로부터 5분, 10분, 30분, 1시간, 2시간 경과했을 때 잔존하는 중금속 농도를 측정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1의 중금속 잔존비는 상기의 수학식 1로 계산하였다.

<88> 실시예 21

<89> 아연 수용액 대신 납 수용액(10ppm) 및 돼지똥 분말 10g(똥중 하이드록시아퍼타이트 형태인 인/납 몰비=1.41)을 사용하고, 교반시작시간으로부터 5분, 10분, 30분, 1시간, 2시간 경과했을 때 중금속 잔존농도를 측정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1의 중금속 잔존비는 상기의 수학식 1로 계산하였다.

<90> 도 1을 보면, 아연, 카드뮴, 납 모두 30분 이내에 일정한 중금속 잔존비를 유지하며, 낮은 중금속 잔존비를 나타내는 것으로 보아, 본 발명에 따르면 빠른 시간 내에 수중의 중금속을 높은 제거율로 제거할 수 있다. 상기 중금속의 제거속도와 제거율의 경향성을 비교하면 그 차이가 크지는 않으나, 납이 가장 높은 값을 나타내며, 아연이 가장 작은 값을 나타내는 것을 볼 수 있다. 상기와 같이 동일한 양의 돼지똥을 주입했음에도 중금속별로 제거율 및 제거속도가 차이 나는 이유는 수중의 중금속당 투여된 하이드록시아퍼타이트 형태인 인의 몰비가 차이를 보이기 때문이기도 하나 처리대상인 중금속이 수화된 경우 중금속이온반경의 차이 때문인 것으로 생각된다. 즉 수화되었을 때 납이온, 카드뮴이온, 아연이온 순으로 이온의 크기가 작아지게 되고, 이온반경이 큰 이온일수록  $\text{PO}_4^{3-}$ 와 결합할 수 있는 표면적이 커지기 때문인 것으로 판단된다.

### 발명의 효과

<91> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 수중의 중금속을 높은 제거율과 빠른 속도로 제거할 수 있으며 동물뼈를 재활용할 수 있다. 또한 동물뼈를 수중의 중금속 농도에 따라 적정량을 사용하는 경우, 높은 중금속 제거율을 유지하면서 수중의 잔류 인산이온의 농도는 감소시킬 수 있다는 장점을 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에 따른 시간별 중금속 잔존비를 나타낸 그림이다.

### 도면

도면1

