방사선 이용 카폭섬유의 고기능성 흡착제 제조기술 개발

Development Manufacturing Method of Highly Functional Kapok Fiber Adsorbent Using Irradiation



한 국 원 자 력 연 구 소

제 출 문

한국원자력연구소소장 귀하

본 보고서를 2005년도 자체연구개발사업 "방사선 이용 카폭섬유의 고 기능성 흡착제 제조기술 개발"과제의 최종보고서로 제출합니다.

						t			
	1						2006.	01.	
\wedge	4								
	연	구フ	'	관	명	1	한국육	신자력	연구소
	연	구초	백	임 :	자	÷	정	병	엽
	연	=	7	2	원	T	김	재	성
							노	영	창
							강	필	현
							백	명	화

최종연구보고서 초록

과제관리 번호		해당당 연구기	계 관			단계	구분	1	L/1
여그시어며	중사업명	원자력연	<u>-</u> 구개	발사업				1	
217113	세부사업명	자체연구	개발	사업					
ले — जो चो प्रो	대과제명								
연구과제당	세부과제명	방사선 이	용 카-	폭섬유의	고기능	성 흡	-착제	제조기	술 개발
연구기관명 (연구책임자)	한국원자력 연구소	해당단계 연구인력	내부 외부	: 0.8 : N	$\frac{M \cdot Y}{A \cdot Y}$	연 구	정부 민간	:30,00) 천원 천원
	(성명업)		계	: 0.8	$\mathbf{M} \cdot \mathbf{Y}$		계		전원
위탁연구	연구기관:		연-	구책임지	↓:				
국제공동연구	상대국명:		상미	대국연-	구기관명	:	참여	여기업	
색 인 어	한글 :카폭	섬유, NaC	$1O_2$, N	aIO₄, ₹	금속 흡	착제,	그리	·프트,	감마선
(각5개이상)	영어 [:] Kap gamr	ok fiber, 1 na ray	NaClO	2, NaIC	4, heavy	7 me	tal at	osorben	ıt, graft,
요약		11				1	면	!수	

1. 연구개발목표 및 내용

본 연구의 최종목표는 카폭섬유를 이용한 중금속 흡착제 개발이다.

2. 연구결과

화학적 처리에 의해 카폭섬유의 친유성 성질을 친수성으로 변환시켜 고농도의 폐 수처리 시설이 아닌 농업유역 또는 폐광에서 유출되는 오염물질의 농도가 10 mg/L 이하를 대상으로 할 경우에는 아주 유용한 중금속 원소 흡착제로 활용될 수 있을 것으로 예상되었고 카폭섬유와 중금속 원소들의 흡착이 물리적인 흡착으로 인해 발생하는 것이 아니라 화학적인 흡착 메카니즘에 의해 이루어짐을 알 수 있 었고 흡착평형에 도달한 카폭섬유를 다시 0.5 M HCI으로 pH를 2 - 3 수준으로 조정하여 재생과정을 거치게 되면 바로 폐기처분을 하지 않고 재활용할 수 있는 것으로 조사되었다. 아울러 방사선 그라프트를 이용해 카폭섬유에 다양한 관능기를 부착시킬 수 있는 가능성을 확인하였다.

3. 기대효과 및 활용방안

O 본 연구과제인 방사선을 이용한 천연섬유 중금속 흡착제 개발이 성공적으로 수 행으로 수입 대체효과, 수출증대를 통한 관련 산업체에 고용창출 및 제조기술의 노 하우를 이전시킬 수 있고 폐광산 오염제거 비용을 획기적으로 절감할 수 있다.
O 중금속 흡착제의 재활용이 가능하여 2차적 환경오염을 완전히 예방할 수 있다.
아울러, 21세기는 자원선점의 싸움으로 미국이나 일본 등은 외국자원의 선점에 국 가적 관심을 기울이고 노력하고 있는 현 시점에 본 연구결과를 토대로 외국자원의 선점효과를 가져올 수 있다.

요 약 문

I. 제 목

방사선 이용 카폭섬유의 고기능성 흡착제 제조기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

우리나라는 국토면적에 비해 풍부한 광물자원을 함유하고 있어서 삼국시대 이전부터 광업활동이 시작될 정도로 광업의 역사가 오래되었으나 최근 7년간 (1989-1995년)에 석탄산업 합리화사업 (폐광) 시행과 더불어 비경제성 탄광 약 322개 정도를 적절한 관리대책 없이 폐광시켜 현재까지 폐탄광 관리를 위한 별 도의 규정이나 특별한 환경오염 방지시설 없이 그대로 무단방치되고 있는 실정 이다. 특히, 폐탄광 폐수의 경우에 대부분이 갱내에서 유출되는 지하수로써 개 발초기 또는 중에는 pH가 거의 중성을 나타내며 중금속 등의 유해물질이 거의 존재하지 않지만 개발이 중단되면서 채굴 갱내에 산소의 유입과 물에 의한 광 상의 산화로 인하여 pH가 4이하인 강산성의 수질로 변화하게 되며, 광상에 함 유되어 있는 Pvrite 성분 중에 황화물의 산화가 일어나게 된다. 이러한 광산산 성폐수 (AMD, Acid Mine Drainage)는 주로 암석층을 지나면서 중금속을 용해 함과 동시에 황산염과 같은 유해물질을 함유하게 되며, 강우 등의 혼입에 의하 여 인근수계로 유출되면서 생태계에 막대한 영향을 미칠 뿐만 아니라 용수의 이용에 커다란 피해를 준다. 본 연구는 폐광산에서 누출되는 광산산성폐수로 인한 심각한 환경문제에 효과적인 대응책을 마련하고자 방사선과 천연섬유를 이용한 고기능성 중금속 흡착제를 개발하여 안전 농수산물의 생산기반을 확립 할 수 있도록 연구를 추진해 왔다.

- i -

III. 연구개발의 내용 및 범위

구분	연구개발 목표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (2005년)	흡 착 제 품 을 위한 효과적 인 카폭섬유 개발 및 흡착 제 개발	 카폭섬유의 물리화학적 특성 조사 효과적인 카폭섬유의 설계 및 개발 (NaClO₂, NaIO₄등의 화학적 처리) 화학적 처리 후 중금속 흡착능 조사 카폭섬유에 grafting을 위한 최적 방사선 조건 확립 카폭섬유에 다양한 관능기를 방사선을 이용하 여 grafting 실시 방사선이용 친환경적 천연섬유 중금속 흡착제 의 효과 검정 방사선이용 친환경적 천연섬유 중금속 흡착제 의 현장실험

IV. 연구개발결과

카폭섬유의 친유성 성질을 친수성으로 변환시키기 위해 친유성의 성질을 가지는 페놀류 화합물들을 NaClO₂를 처리하여 분해시키면 친유성의 성질이 친 수성으로 바뀌게 된다. NaClO₂처리 후 NaIO₄를 이용하여 당의 육각환을 개열 시킨 후 NaClO₂를 재처리하여 NaIO₄에 의해 생성된 카보닐기 (>C=O)에 카르 복실기(-COOH)를 도입하였다. NaClO₂를 처리한 후 리그닌 함량이 급격히 감 소하였고 남아 있는 페놀 화합물도 리그닌에 의해 유도된 물질임이 nitrobenzene oxidation(NBO) 분석을 통해 알 수 있었다. 당 분해를 위해 NaIO₄를 처리하면 대부분의 당이 분해되어 총 중성당 함량이 급격히 떨어졌고 특이하게 xylose와 glucose 비율이 control 시료에서 0.63 이었던 비율이 3.24로 높아진 결과를 얻었는데 이는 NaIO₄에 대한 난분해성 xylose의 구조에 기인한

- ii -

것으로 보여 진다. 또한, 각각의 화학적 처리에 의한 카폭섬유의 중공구조의 파 괴여부를 주사전자현미경으로 관찰한 결과 중공구조가 잘 유지되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 마지막 화학처리인 NaClO₂의 처리 후 급격히 카폭섬유가 분 해됨을 관찰하였고 반응시간과 NaClO₂의 재처리 양을 조절하여 최소한의 섬유 분해를 방지하는 실험은 차후에 좀 더 진행되어야 할 것이다. 결론적으로 본 연구에서 설계한 카폭섬유의 구조변환이 성공적으로 이루어 졌고 이를 활용한 중금속 흡착제 개발을 실시하였다.

본 연구에서 개발한 구조 변형된 카폭섬유의 응용분야를 고농도의 폐수처 리 시설이 아닌 농업유역 또는 폐광에서 유출되는 오염물질의 농도가 10 mg/L 이하를 대상으로 할 경우에는 아주 유용한 중금속 원소 흡착제로 활용될 수 있 을 것으로 예상된다. 구조 변형된 카폭섬유에 흡착된 중금속 원소들이 외부로 부터 물리적인 에너지가 가해졌을 때 상당히 안정한 상태를 지속적으로 유지하 고 있는 것으로 조사되었다. 이는 카폭섬유가 아주 우수한 천연 흡착재료로서 카폭섬유의 카르복실기 또는 카르보닐기와 아주 높은 결합상수를 가지고 있기 때문인 것으로 예상된다. 카폭섬유에 대한 중금속 원소들의 흡착특성은 Freundlich식에는 전혀 적용되지 않고, Langmuir식에는 잘 적용된 것으로 나타 났다. 이는 카폭섬유와 중금속 원소들의 흡착이 물리적인 흡착으로 인해 발생 하는 것이 아니라 화학적인 흡착 메카니즘에 의해 이루어짐을 보여주는 좋은 지표로 판단된다. iv) 흡착평형에 도달한 카폭섬유를 다시 0.5 M HCI으로 pH 를 2 - 3 수준으로 조정하여 재생과정을 거치게 되면 바로 폐기처분을 하지 않고 재활용할 수 있을 것으로 조사되었다.

방사선 조사량, GMA(glycidyl methacrylate) 단량체의 농도, 용매의 농도 등의 영향을 고려하여 방사선 그라프트 공중합체를 합성하였고, 그에 따른 그 라프트율을 수행하였다. 방사선 조사선량이 증가할수록 전체적인 그라프트율은 증가하여 GMA와 용매의 비가 5:5 일 때, 그라프트율은 32%에서 최대 250%를

- iii -

나타내었다. 이는 방사선 조사량이 증가함에 따라 기재인 카폭섬유의 표면의 활성화된 라디칼의 양이 증가하면서 반응성이 증가하기 때문으로 보인다. 동시 조사법으로 GMA를 카폭섬유에 그라프트 반응시켜 다양한 그라프트율을 갖는 카폭섬유를 얻어 이 시료를 황산에 침지하여 20, 40, 60℃로 항온조에서 술폰화 반응시켜 그라프트 함량, 술폰산 농도, 반응시간에 따른 술폰산기의 함량 변화 를 고찰하였다. 그라프트율이 증가함에 따라 술폰산량은 증가하였으며 반응온 도가 60℃일때 최대값을 보였다. 술폰화 반응은 그라프트율과 밀접한 관계가 있어서 그라프트율이 높으면 치환된 술폰산기의 함량도 대체로 증가하는 결과 를 확인 할 수 있었다. 그라프트율이 증가되어 이온교환그룹의 양이 증가할수 록 이온교환용량은 증가하는 경향을 나타내었다. Kapok-g-GMA 섬유의 구조 확인을 위하여 ATR-FTIR 스펙트럼 분석을 하였고 그 결과 그라프트된 섬유 의 카보닐(>C=O) 그룹의 피크가 GMA 그라프트 하지 않은 control 섬유와 비 교할 때 더욱 증가하는 경향을 보였다. 카폭섬유에 GMA를 그라프트 시키는 반응에 있어 그라프트 정도에 따른 카폭섬유 기질의 형태학적 변화를 관찰한 결과 그라프트된 카폭섬유의 직경이 현저하게 커짐을 확인할 수 있었으며 GMA가 카폭섬유상 전체에 그라프트되어 있음을 알 수 있었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

 본 연구과제인 방사선을 이용한 천연섬유 중금속 흡착제 개발이 성공적 수행으로 수입 대체효과, 수출증대를 통한 관련 산업체에 고용창출 및 기술이 전이 가능하고 폐광산 오염제거 비용을 획기적으로 절감할 수 있다.

중금속 흡착제의 재활용이 가능하여 2차적 환경오염을 완전히 예방할
 수 있다. 아울러, 21세기는 자원선점의 싸움으로 미국이나 일본 등은 외국자원
 의 선점에 국가적 관심을 기울이고 노력하고 있는 현 시점에 본 연구결과를 토
 대로 외국자원의 선점효과를 가져올 수 있다.

- iv -

SUMMARY

I. Project Title

Development Manufacturing Method of Highly Functional Kapok Fiber Adsorbent Using Irradiation

II. Objective and Importance of the Project

To device heavy metal adsorbent contained a high efficiency using kapok fiber after the treatments of chemicals and r-ray irradiation.

III. Scope and Contents of the Project

In order to device heavy metal absorbent which contained a high efficiency of heavy metal absorption using kapok fibers, the experimental contents are as follows:

1. The physio-chemical characterization of kapok fibers is investigated.

2. The chemical treatments such as 1st NaClO₂, NaIO₄, and 2nd NaClO₂ are performed for providing functional groups such as carbonyl and carboxyl groups to kapok fiber and the characterization of chemical treated kapok fibers are investigated.

3. Kapok fibers after chemical treatment are investigated the efficiency of

heavy metal adsorption.

4. Kapok fibers after chemical treatment are grafted using r-ray irradiation.

IV. Results of the Project

The hydrophobic characteristic of kapok fibers was changed to hydrophilic property after NaClO₂, treatments which is able to break all phenolic units especially lignin. After NaClO₂ treatment, NaIO₄, applied to kapok fibers for opening hexagonal polysaccharide structure, this step led to produce carbonyl groups(>C=O) on kapok fibers. In the final step, NaClO₂ treatments were performed again to provide carboxyl groups(-COOH) on kapok fibers. After all chemical treatment steps such as 1st NaClO₂, NaIO₄, and 2nd NaClO2, the characteristics of chemical treated kapok fibers were examined. Lignin content was drastically decreased after 1st NaClO₂ treatment and remained lignin units determined by acetyl bromide method were not lignin compounds because of very low yields of nitrobenzene oxidation reaction which is able to determine lignin building units. NaIO₄, treatment was followed and most polysaccharides were broke. Interestingly, the ratio of xylose and glucose was changed from 0.63 to 3.24. This phenomenon would be owing to the resistant xylose structure against NaIO₄. In addition, kapok fibers after all chemical treatments were retained hollow structure which was observed by scanning electron microscopy(SEM).

Kapok fibers obtained by chemical treatments were applied for

heavy metal absorbent. These fibers would be a good heavy metal adsorbent when these fibers applied less than in 10 mg/L standard solution. Moreover, these fibers were not detached heavy metals even added physical forces, because fibers attached functional groups such carbonyl and carboxyl groups had high bonding constant with heavy metals. The characteristics of adsorption of heavy metals against kapok fibers were not fitted in Freundlich pattern, but were fitted in Langmuir pattern. This result suggests that the mechanism of heavy metal adsorption on kapok fibers would not physical bonding, but chemical interaction. In addition, used kapok fibers are able to reuse after detached heavy metals under pH 2–3.

The degree of grafting increased as the irradiation dose increased, and are in the range 32% to 250% when the concentration of glycidyl methacylate(GMA) monomer was 50 vol. %. The higher was irradiation dose the higher was the radical activation on the surface of kapok fiber, asy the increase of the grafting reactivity of the kapok fiber. GMA grafted kapok(GMA-g-kapok) fiber was prepared by simultaneous irradiation method, using gamma-radiation from a ⁶⁰Co source at room temperature in air. The effect of degree of grafting, concentration of sulfonic acid and reaction time on the variation of the amount of sulfonic acid of the GMA grafted kapok fiber after sulfonation under 20, 40 and 60°C was investigated. The amount of sulfonic acid of sulfonated GMA-g-kapok fiber increased as the degree of grafting increased and showed maximum value at 60°C. The amount of sulfonic acid and ion exchange of sulfonated GMA-g-kapok fiber were dependent linearly on the degree of grafting. The structure of GMA-g-kapok fiber was investigated using ATR-FTIR. The characteristic vibrations of the carbonyl group increased by increasing the grafting yield. The morphology of GMA-g-kapok fiber was characterized by using SEM. It was found that the diameter of GMA-g-kapok fiber after grafting reaction was increased compared to that of the fresh kapok fiber. This result indicated that the introduction of GMA onto kapok fiber was clearly produced.



CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. State of the art	4
Chapter 3. The contents and results of the research	5
Section 1. The research contents and methods	5
1. Physio-chemical characterization of kapok fiber	5
1) Physio-chemical characterization of kapok fiber	5
2) Lignin content analysis	5
3) Neutral sugar content analysis	6
4) Lignin building units analysis	7
2. Structural changes of kapok fibers by chemical treatments	8
1) NaClO ₂ treatment on kapok fibers	9
2) NaIO ₄ treatment on kapok fibers	9
3) NaClO ₂ re-treatment on kapok fibers	11
4) Observation of hollow structure of kapok fibers by a SEM	11
3. Adsorption of heavy metal ions used by structurally	
changed kapok fibers	11
1) Freundlich adsorption pattern	12
2) Langmuir adsorption pattern	12
3) The characterization of desorption of heavy metal ions	
on structurally changed kapok fibers	13
4) The characterization of regenerated kapok fibers as a	
heavy methal adsorbent	14
4. Radiation graft	14

1) The reaction for providing functional groups	• 15
Section 2. Results and discussion	·· 16
1. Physio-chemical characterization and chemical treatments	
of kapok fibers	16
2. The adsorption and desorption of heavy metal ions	
by structurally changed kapok fibers	·· 18
1) The adsorption test of heavy metal ions by	
structurally changed kapok fibers	·· 18
2) The adsorption characterization of heavy metal ions by	
structurally changed kapok fibers	·· 20
3) The desorption characterization of heavy metal ions by	
structurally changed kapok fibers	·· 20
4) The regeneration characterization of structurally	
changed kapok fibers	·· 21
3. Radiation graft reaction	·· 26
1) GMA (Gglycidyl methacrylate)	·· 27
2) Sulfonation	·· 27
3) Ion-exchange capacity	·· 28
4) Structural analysis	·· 28
5) SEM observation	·· 28
Chapter 4. Objectives of R&D and possible contribution	•• 34
Chapter 5. Application	36
Chapter 6. References	•• 37

목	차	

제 1 장 서 론 1
제 2 장 국·내외 기술개발 현황
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 5
제 1 절 연구내용 및 방법
1. 카폭섬유의 물리화학적 특성 5
1) 카폭섬유의 물리화학적 특성
2) 리그닌 함량 분석 5
3) 중성당 분석
4) 리그닌 단위체 분석
2. 화학적 처리에 의한 카폭섬유의 구조변환
1) 카폭섬유에 NaClO ₂ 처리 ······ 9
2) 카폭섬유에 NaIO4 처리 ····· 6
3) 카폭섬유에 NaClO ₂ 재처리
4) 주사전자현미경에 의한 카폭섬유의 중공구조 관찰
3. 구조 변환된 카폭섬유를 이용한 중금속 원소 흡착시험
1) Freundlich 흡착등온식 ······ 12
2) Langmuir 흡착등온식 ······ 12
3) 구조 변환된 카폭섬유의 중금속 원소 탈착 특성
4) 중금속 흡착제로서 구조 변환된 카폭섬유의 재생 특성 14
4. 방사선 그라프트 14
1) 관능화 반응 15

제 2 절 연구결과 및 고찰	16
1. 카폭섬유의 물리화학적 특성 및 화학적 처리	16
2. 구조변환된 카폭섬유를 이용한 중금속 흡탈착 시험 1	18
1) 구조변환된 카폭섬유를 이용한 중금속 원소 흡착시험 1	18
2) 구조변환된 카폭섬유를 이용한 중금속 원소 흡착특성	20
3) 구조변환된 카폭섬유를 이용한 중금속 원소 탈착특성	20
4) 중금속 흡착제로서 구조변환된 카폭섬유의 재생 특성	21
3. 방사선 그라프트 반응 2	26
1) GMA (glycidyl methacrylate) ······2	27
2) 술폰화 반응	27
3) 이온교환 용량	28
4) 구조분석 ······ 2	28
5) SEM분석 ····································	28
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대여 기여도 3	34
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 음	36
제 6 장 참고문헌	37

제1장서론

우리나라는 국토면적에 비해 풍부한 광물자원을 함유하고 있어서 삼국시대 이전부터 광업활동이 시작될 정도로 광업의 역사가 오래되었으나 최근 7년간 (1989-1995년)에 석탄산업 합리화사업 (폐광) 시행과 더불어 비경제성 탄광 약 322개 정도를 적절한 관리대책 없이 폐광시켜 현재까지 폐탄광 관리를 위한 별 도의 규정이나 특별한 환경오염 방지시설 없이 그대로 무단방치되고 있는 실정 이다. 특히, 폐탄광 폐수의 경우에 대부분이 갱내에서 유출되는 지하수로써 개 발초기 또는 중에는 pH가 거의 중성을 나타내며 중금속 등의 유해물질이 거의 존재하지 않지만 개발이 중단되면서 채굴 갱내에 산소의 유입과 물에 의한 광 상의 산화로 인하여 pH가 4이하인 강산성의 수질로 변화하게 되며, 광상에 함 유되어 있는 Pvrite 성분 중에 황화물의 산화가 일어나게 된다. 이러한 광산산 성폐수 (AMD, Acid Mine Drainage)는 주로 암석층을 지나면서 중금속을 용해 함과 동시에 황산염과 같은 유해물질을 함유하게 되며, 강우 등의 혼입에 의하 여 인근수계로 유출되면서 생태계에 막대한 영향을 미칠 뿐만 아니라 용수의 이용에 커다란 피해를 준다. 본 연구는 폐광산에서 누출되는 광산산성폐수로 인한 심각한 환경문제에 효과적인 대응책을 마련하고자 방사선과 천연섬유를 이용한 고기능성 중금속 흡착제를 개발하고 안전 농수산물의 생산기반을 확립 할 수 있는 연구의 필요성이 인정되어 본 연구를 수행하였다.

1. 연구개발의 경제·사회·기술적 중요성

1) 기술적 측면

·폐광 지역에서 자란 농작물의 중금속 원소 이동 및 식물의 흡수특성 등의 상관관계에서 오염되지 않은 토양에서 자란 농작물의 중금속 함량보다 수

- 1 -

십배 높게 나타나 인근 지역주민의 건강에 심각한 유해성을 가지고 있다. 주 발생원인 유화철, Fe(OH)₃ 및 산화박테리아인 AMD의 저감 및 처리방법은 물 리화학적 (화학응집 및 침전, 배수법, 폐광구봉쇄법) 방법과 생물학적 방법 (Acid Bacteria Sterilization법, 중금속 분리의 Bioleaching법, Lagon법) 등으로 대별할 수 있다. 그러나 물리화학적 처리시 발생되는 대량의 슬러지 처리비용 과 기술 시공의 어려움이 있고, 생물학적 처리시는 처리시간이 긴 문제점과 정 화효율의 조절이 힘든 단점이 있다. 따라서 본 연구에서 개발될 천연섬유 흡착 제의 경우는 환경친화형 제품으로 천연섬유를 이용하기 때문에 2차 오염 처리 비용이 거의 소요되지 않고 재활용이 가능하여 인적, 물적자원의 낭비를 최소 화할 수 있을 것으로 기대된다.

2) 경제·산업적 측면

현재 흡착제로 많이 사용되고 있는 원료는 PP, PS등의 플라스틱 수지를 이용하고 이들 원료들은 100% 수입에 의존하고 있기 때문에 요즘과 같은 고유 가 시대에서 수입원자재 가격의 상승으로 인한 플라스틱 흡착제품의 생산비를 상승시키는 요인이 되고 있다. 본 연구가 성공적으로 수행되면 대부분의 흡착 제품을 수입에 의존하고 있지만 이들 제품의 국산화를 통한 수출증대 뿐만 아 니라 날로 심화되는 외국자원에 대한 선점경쟁에서 한발 앞설 수 있을 것이다. 아울러 현재 사용되는 중금속 폐수 정화제의 경우는 1800원/25kg 정도로 시중 에 판매되고 있지만 2차 환경오염 유발 및 제거 비용이 추가로 소요되고 재활 용이 불가능하여 새로운 개념의 중금속 흡착제의 개발이 시급한 실정이다. 따 라서 카폭 섬유를 이용한 흡착제 개발은 2차 오염의 zero화와 재활용이 가능하 기 때문에 산업적으로도 충분한 경쟁력이 있다.

- 2 -

3) 사회·문화적 측면

AMID에 폐광석과 광미가 장시간 동안 방치되면, 폐광석과 광미 중에 포함 된 중금속이 서서히 이온화되면서 유해 침출수와 함께 유출되어 토양생태계를 오염시키고, 또한 하천이나 일부 지하수로 유입되어 하천주변생태계와 지하수 오염의 원인으로 이어져 결국 먹이사슬과 연계된 최종 소비자에게 유해한 영향 을 미치는 것으로 밝혀지고 있다. 따라서 본 연구를 통해 효과적인 광산산성폐 수의 관리기술을 확보함으로써 안전농산물을 생산할 수 있는 기반이 마련될 수 있을 것이다.



제 2 장 국내·외 기술개발 현황

중금속 흡착제의 경우는 일부 광물과 천연 폐자원을 이용한 방법들이 개발 되어 있으나 실용화 과정의 문제점들이 많아 현재 많이 사용되지 못하고 있고 화학약품을 이용한 중금속 오염원의 중화방법을 많이 사용하고 있으나 이는 위 에서도 지적한 바와 같이 2차 오염 유발 및 제거 비용이 소요되는 단점 때문에 많은 문제점을 안고 있다. 특히 카폭섬유를 이용한 중금속 흡착제의 연구개발 은 전 세계적으로 전무한 실정이다. 현재 국내외 중금속 흡착제에 관련된 세부 기술의 비교는 아래와 같다.

기술분야	국내	세계일류수준	선진국대비 (%)
중금속 흡착제 기술	광물, PP, PS, 제지슬러지 및 바이오매스를 이용한 일부 흡착제 개발	천연재료를 이용한 흡착제 연구 활발	50%
방사선 Grafting 기술	공업용 재료를 이용한 grafting 연구 활발	공업용 및 천연재료를 이용한 grafting 연구 활발	70%

Table 1. 중금속 흡착제 관련 국내·외 세부기술 수준 비교표

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구내용 및 방법

1. 카폭섬유의 물리화학적 특성

1) 카폭섬유의 물리화학적 특성

카폭섬유는 동남아시아 열대 지역에서 광범위하게 자라는 Kapok [*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn., Family Bombacaceae] 나무의 열매로서 베개나 옷의 보온 재료 및 구명조끼 등에 광범위하게 사용되고 있다(Fig. 1). 본 실험에 사 용된 카폭섬유는 미얀마에서 수입하여 사용했다. 카폭 섬유는 내부가 약 10 µm 직경의 텅빈 중공구조를 가지고 있으며 당과 리그닌이 각각 57%와 20%로 주요한 성분이며 리그닌의 대부분이 syringaldehyde로 구성되어 있고 당 잔기 에 acetyl group이 약 13% 정도 함유되어 있다(Hori *et al.*, 2000). 이러한 특성 들은 카폭섬유가 친유성의 성질을 가지는 화학적 특성이다. 따라서 카폭섬유가 친유성을 갖게 되는 특성은 물리적으로는 물의 표면장력에 의한 유입을 막을 수 있는 작은 직경의 중공구조와 섬유 내외부의 친유성 물질들의 구성으로 기 인됨을 알 수 있다.

2) 리그닌 함량 분석

카폭섬유를 soxhlet 추출기를 이용하여 알코올-벤젠 (1:2, v/v) 용매로 24 시간 추출한 후 화학분석 시료로 사용하였다. 리그닌 함량 분석은 acetylbormide 방법을 사용하여 측정하였다. acetylbromide 방법은 5 mg의 시 료를 25% acetylbromide 용액 2.5 mL과 혼합한 후 72% HClO₄ 0.1 mL를 가하 여 잘 혼합한다. 시료가 들어있는 혼합용액을 70℃에서 매 10분 간격으로 잘

- 5 -

혼합하여 총 30분간 반응시킨 후 얼음으로 즉시 냉각시킨다. 냉각시킨 혼합용 액을 2M NaOH 10 mL과 아세트산을 이용하여 총 용액의 양을 50 mL로 맞춘 다. 시료용액을 280 nm에서 흡광광도계로 측정하여 아래와 같은 계산식으로 리그닌 함량을 구한다 (Iiyama and Wallis, 1990).

$Lignin(\%) = \frac{(AbS - AbB) \times V \times 100}{a \times W}$

AbS: 시료의 흡광도, AbB: Blank 흡광도, V: 총 용량(mL), a: 흡광계수 20, W: 시료무게 (mg)



Fig. 1. A, Kapok pod; B, section through kapok pod showing kapok fiber; C, kapok fibers.

3) 중성당 분석

완전하게 건조된 시료 30 mg을 40 mL 시험관에 72% 황산 0.25 mL와 함 께 넣어 10분간 잘 혼합하여 실내온도 아래서 45분간 정치시킨다. 증류수를 황 산용액이 4%되도록 첨가한 후 autoclave에 넣어 121°C에 1시간 반응시킨다. 반 응이 종료되면 실내온도에서 냉각시킨 후 내부표준용액인 inositol(1 g/50 mL 증류수)를 0.1 mL 첨가한다. 15M 암모니아 용액을 pH 7이 될 때까지 첨가하

여 중화시킨 후 0.2 mL의 시료용액을 20 mL 시험관에 넣는다. 만약 pH 7이 넘게되면 4 HCI로 보정한다. 0.2 mL의 시료용액이 들어있는 시험관에 NaBH4 용액(2 g NaBH₄/100 mL DMSO: dimethylsulfoxide) 1 mL을 첨가하고 18 M 연속적으로 아세트산을 거품이 없을 때까지 넣는다(약 0.1 mL). methylimmidazol 0.2 mL과 무수 아세트산 2 mL을 넣은 후 실내온도에서 10분 간 정치시킨 후 5 mL의 증류수를 넣어 냉각시킨다. 냉각된 시료 혼합용액에 dichloromethan을 약1-2 mL 넣어 격렬하게 혼합한 후 아래층에 있는 dichloromethan층을 유리피펫으로 뽑아서 작은 유리병으로 옮겨 Na₂SO₄를 이 용해 물을 완전히 제거한 다음 질소가스를 이용해 dichloromethan을 제거한다. 남은 아세트산 시료용액에서 1 µL를 가스 크로마토그라피(GC)에 주입한다. GC 컬럼은 Tough Cap-17 컬럼으로, 검출기는flame-ionization을 사용했고 주입구 온도는 250°C, 검출기온도는 250°C, 그리고 컬럼온도는 210°C로 해서 분석을 실 시하였다. 분석된 당함량은 6가지 당의 표준곡선을 이용하여 당함량을 구한다 (Lam and Iiyamna, 2000).

4) 리그닌 단위체 분석

리그닌은 아래 그림에서 보는바와 같이 크게 3개의 단량체가 고분자화된 분자량이 큰 고분자로 대부분 식물에서 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 함께 주 요한 구성성분이다. 이러한 리그닌의 단량체의 분석은 일반적으로 니트로벤젠







a. Vanillin

b. Syringaldehyde c. *p*-Hydroxybenzaldehyde

시약을 이용해 알카리 가수분해로 측정한다. 자세한 실험 방법은 아래와 같다. 완전하게 건조된 시료 40 mg을 스테인레스 반응기에 4 mL의 2 M NaOH와 0.25 mL의 니트로벤젠을 넣어 170°C에서 2시간 반응시킨다. 2시간 반응 후 얼 음물에 반응기를 식히고 내부표준용액 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde (25 mg/50 mL 증류수)를 0.1 mL를 넣는다. 반응용액을 증류수를 이용하여 비이커 에 옮긴 후 30 mL의 dichloromethane으로 3번 추출하여 버리고 남겨진 물층에 4 M HCI로 pH 1까지 산성화를 시킨다. 산성화된 용액을 30 mL의 dichloromethane으로 2번 추출하고 30 mL의 ether로 한번 추출해서 추출용액 을 합한 후 30 mL의 증류수를 넣어 남겨진 염산을 제거한 후 Na₂SO₄를 이용 해 물을 완전히 제거한 후 유기용매를 증발시킨다. 약 1 mL의 ether 용액으로 작은 유리병에 시료를 녹여 옮긴 후 질소가스를 이용해 유기용매를 제거한다. 작은 유리병안의 반응물은 10 µL의 N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA)를 이용해 105℃에서 10분간 메틸화 반응을 실시한다. 시료용액에서 1 µL를 가스 크로마토그라피(GC)에 주입한다. GC 컬럼은 NB-1 컬럼으로, 검출기는 flame-ionization을 사용했고 주입구 온도는 280℃, 검출기 온도는 280℃, 그리 고 컬럼 온도는 150°C에서 10분 후 매분 5°C 상승시켜 250°C에서 5분으로 해서 분석을 실시하였다. 분석된 리그닌 단량체는 표준물질을 이용하여 단위체 함량 을 구한다 (Jin et al., 2003).

2. 화학적 처리에 의한 카폭섬유의 구조 변환

친유성인 카폭섬유를 이용한 중금속 흡착제를 개발하기 위해서는 먼저 친유성의 성질을 친수성으로 변환시키는게 우선시 되어야 한다. 따라서 친유성 의 성질을 가지는 페놀류 화합물들을 NaClO₂를 처리하여 분해시키면 친유성의 성질이 친수성으로 바뀌게 된다. NaClO₂ 처리 후 NalO₄를 이용하여 당의 육각

- 8 -

환을 개열시킨 후 NaClO₂를 이용하여 NaIO₄에 의해 생성된 카보닐기 (>C=O) 에 카르복실기(-COOH)를 도입하였다(Fig. 2). 각 단계별 실험내용은 아래와 같 다.



카폭섬유

Fig. 2. Schematic representation of chemical treatments on kapok fiber.

1) 카폭섬유에 NaClO₂ 처리

친유성 성질을 가지는 카폭섬유를 친유성으로 전환하기 위해 주요한 페놀 화합물을 NaClO₂를 이용해 친수성으로 전환시키는 과정으로 시료 50 g을 3 L 의 증류수에 넣고 20 g의 NaClO₂와 아세트산 4 mL를 매 1시간씩 넣어 5시간 70-80°C에서 반응시킨다. 반응이 종료되면 시료를 증류수로 충분히 씻어준 후 진공건조 한다. 위 반응에 대한 예상되는 반응 기작은 아래와 같다(Fig. 3).

2) 카폭섬유에 NaIO4 처리

카폭섬유에 NaClO₂ 처리를 완료한 시료 50 g을 증류수 5 L, 아세트산 40 mL 및 NalO₄ 75 g과 혼합하여 실내온도에서 10분간 정치시킨 후 진탕기를 이 용해 20°C에서 7 일간 반응을 시킨 후 ethylene glycol 40 mL을 넣어 여잉의 NalO₄를 분해시킨 후 증류수로 세척하여 실험에 사용하였다. NalO₄에 대한 예 상되는 반응 기작은 아래와 같다(Fig. 4).



Fig. 3. Possible reaction route of NaClO₂ to lignin.



Fig. 4. Possible reaction route of NaIO₄ to polysaccharides.

3) 카폭섬유에 NaClO₂ 재처리

카폭섬유에 NaIO₄ 처리를 완료한 시료 50 g을 1)의 방법과 동일하게 NaClO₂를 10분간 처리하여 실험에 사용하였다.

4) 주사전자현미경에 의한 카폭섬유의 중공구조 관찰

각각의 방법으로 화학처리 후 진공 동결 건조된 카폭섬유는 단면을 제작하 여 제물대에 부착시킨 후 Ion sputter(K550, EMITECH, United Kingdom)를 사용하여 약 20 nm 두께로 금도금한 후 주사전자현미경(S-2400, Hitachi, Japan)으로 가속전압 15 kV 하에서 카폭섬유를 관찰하였다.

3. 구조 변환된 카폭섬유를 이용한 중금속 원소 흡착시험

중금속의 홉착실험은 카폭섬유의 구조변환 시료를 대상으로 하였으며, 실 험에 사용된 중금속은 Pb, Cd, Cu, Zn이었다. 시판되고 있는 이들 중금속의 표 준용액 (1000 mg/L)을 구입하여 처리농도를 1.0-50.0 mg/L로 희석하여 실험에 사용하였다. 500 mL 삼각플라스크에 처리전과 처리후 카폭섬유를 1 g을 넣은 후 상기 4가지 중금속을 stock solution법으로 각각 0.5, 1, 2, 5, 10 mg/L 용액 을 100 mL를 처리하였다. 준비된 삼각플라스크를 sealing 한 후 항온진당기 (회전속도 180/분, 30℃)에서 1시간 동안 진당과정을 수행하였다. 섬유처리량 1.0 g과 항온진당기에서의 진당시간 1시간은 예비실험을 통하여 얻어진 값을 적용하였다. 진당과정이 완료된 삼각 플라스크의 용액을 0.45 µm membrane filter로 여과한 후 여액을 대상으로 원자홉수분광광도계(atomic absorption spectrophotometer)에서 중금속의 농도를 분석하였다. 초기에 처리한 중금속 농 도에서 용액 중에 남아있는 중금속 농도를 감한 값을 카폭섬유에 의한 중금속 홉착량으로 평가하였다. 공실험을 통하여 데이터의 신뢰성을 확보하였으며, 모

- 11 -

든 실험은 3반복으로 진행되었다. 본 자료에 제시된 데이터는 3반복 실험의 평 균값을 나타내고 있다.

1) Freundlich 흡착등온식

처리전과 처리후 카폭섬유 1 g에 상기 실험과 동일한 중금속 원소를 대상 으로 동일한 농도로 처리하여 중금속의 평행농도와 흡착량과의 관계를 Freundlich 흡착등온식을 이용하여 평가하였다. Freundlich 흡착등온식은 넓은 농도 범위에서의 흡착에도 잘 적용되므로 널리 쓰이고 있으나, 실험식이기 때 문에 그 상수는 물리화학적인 의미를 갖고 있지 못하는 단점이 있다. Freundlich 흡착등온식은 아래와 같이 표현된다.

$Se = KCe^{1/n}$

Se = 카폭섬유 무게 당 흡착된 중금속 원소의 량 (mg/g)

K, n = Freundlich 상수

Ce = 카폭섬유 추출용액의 평형시 중금속 원소 농도 (mg/kg) Freundlich식을 선형화 시키면,

$\log Se = \log K + \frac{1}{n} \log Ce$

Freundlich 흡착등온식으로 log Ce에 대한 log Se의 좌표를 그려서 K 값과 1/n 값을 구할 수 있다.

2) Langmuir 흡착등온식

처리전과 처리후 카폭섬유 1 g에 상기 실험과 동일한 중금속 원소를 대상 으로 동일한 농도로 처리하여 중금속의 평행농도와 흡착량과의 관계를 Langmuir 흡착 등온식을 이용하여 평가하였다. Langmuir 흡착등온식을 토양-용액 흡착의 동태 및 결합력을 연구할 때는 결함이 있지만, 그 흡착식을 이용 하여 단지 토양의 최대 흡착량을 계산하고 비교하는 데에는 큰 문제가 없으며, 특히 낮은 평형농도의 흡착에서는 Langmuir 직선식을 얻을 수 있는 것으로 알 려져 있다.

Langmuir 흡착등온식은 아래와 같이 표현된다.

$$Se = \frac{bkCe}{1+kCe}$$

Ce = 카폭섬유 추출용액의 평형시 중금속 원소 농도 (mg/kg) Se = 카폭섬유 무게 당 흡착된 중금속 원소의 양 (mg/g) b = 카폭섬유 추출용액에 단분자층으로 흡착시 최대흡착량 (mg/g) k = 카폭섬유에 대한 중금속 원소의 결합에너지를 나타내는 상수 Langmuir식을 선형화 시키면,

$$\frac{-1}{Se} = \frac{-1}{kb} \cdot \frac{-1}{Ce} + \frac{-1}{b}$$
$$\frac{-Ce}{Se} = \frac{-1}{kb} + \frac{-1}{b}Ce$$

이 Langmuir 흡착등온식은 평형농도에 대하여 1차식이므로 흡착평형시의 용액 농도 Ce를 횡축에 취하고 평형농도를 흡착량으로 나눈 Ce/Se를 종축에 취하여 직선부분의 기울기 (1/b)를 구하고 그 역수를 취하여 최대 흡착량을 표시할 수 있다.

3) 구조 변환된 카폭섬유의 중금속 원소 탈착 특성

상기 실험의 중금속 흡착시험이 완료된 카폭섬유를 60℃에서 8시간 정도 건조한 후 다시 삼각플라스크에 넣고 탈이온수를 100 mL 넣고 삼각플라스크를 sealing 한 후에 항온진탕기 항온진탕기 (회전속도 180/분, 30℃)에서 1시간 동 안 진탕과정을 수행하였다. 중금속 흡착시험과 동일하게 여과한 후 기기분석을 수행하여 수용액 중 중금속의 농도를 산정하였다. 그 후 수용액 중에 존재하는 양을 카폭섬유로부터 탈착량으로 평가하였다. 4) 중금속 흡착제로서 구조 변환된 카폭섬유의 재생 특성

상기 실험과 동일한 과정을 거쳐 카폭섬유 1 g의 중금속 원소 최대 흡착량 을 산정한 후 흡착실험이 완료된 카폭섬유를 60℃에서 8시간 정도 건조시켜 재생실험 시료로 준비하였다. 초 순수 증류수에 0.5 N HCl과 0.5 N NaOH을 넣어 pH를 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10으로 조정한 용액 100 mL와 준비된 카폭섬 유를 넣고 삼각플라스크를 밀봉한 후에 항온진탕기 (회전속도 180/분, 30℃)에 서 1시간 동안 진탕과정을 수행하였다. 상기 중금속 흡착시험과 동일하게 여과 한 후 기기분석을 수행하여 수용액 중 중금속의 농도를 산정하였다. 수용액 중 에 존재하는 중금속원소의 양을 카폭섬유의 재생용액에 의한 탈착량으로 평가 하여 재활용 여부를 검증하였다.

4. 방사선 그라프트

이온교환섬유를 합성하기 위하여 기재는 카폭섬유를 사용하였다. 그라프트 중합에 사용한 단량체로서 GMA는 각각 97% 순도의 Aldrich 사의 특급 시약 을 이용하였으며, Mohr's salt인 FeSO4·7H2O는 Merck사의 제품을 사용하 였다. 용매로 사용한 메탄올은 (주) 덕산화학의 제품을 정제 없이 사용하였 다. 술폰화 반응에 사용된 Chlorosulfonic acid는 Aldrich사의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다. 방사선 조사 전에 건조된 카폭섬유 시료의 무게를 측 정하였다. 무게가 측정된 시료를 Table 1과 같은 조건의 혼합용액이 담긴 앰플 병에 넣고, 질소 퍼지를 충분히 시킨 후 방사선을 조사하여 그라프트 공중합체 를 합성하였다. 단량체는 GMA를 사용하였으며, 용매로는 메탄올을 이용하였 다. 반응 조건에 따른 중합 특성을 규명하기 위하여 Table 1과 같은 합성 조 건으로 그라프트 반응을 수행하였다.

- 14 -

Table 1. Synthetic conditions of graft copolymer by *r*-ray radiation.

Total Dose (kGy)	Dose Rate (kGy/hr)	Monomer	Solvent	Ratio of Monomer (v/v %)
1.0~4.0	1	GMA	Methanol	10 30 50 70

1) 관능화 반응

합성한 kapok-g-GMA 공중합체를 일정량 정량하고, 이를 이용하여 술폰화 응을 통해 양이온교환섬유를 제조하였다. 반응 앰플 병 내에 각각의 조건의 술 폰화 용액을 넣고 시간과 용매의 농도에 따른 술폰화율을 관찰하였다. 반응이 종료된 후, 앰플 병 내의 샘플을 분리한 후, 메탄올로 세척하고, 세척된 시료는 50℃의 진공오븐에서 24 시간 건조하였다. 술폰화 특성을 분석하기 위한 반응 조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Synthetic conditions of ion exchangers by sulfonation.

Degree of graft (%)	CISO ₃ H (v/v %)	CISO ₂ H ₄ Cl (v/v %)	Reaction Time (min)	Reaction Temperature $(^{\circ}C)$
	5	95	5	
	10	90	10	20
$50 \sim 250$			20	40
	15 85		40	60
	20	80	60	

제 2 절 연구결과 및 고찰

1. 카폭섬유의 물리화학적 특성 및 화학적 처리

각각의 처리된 샘플들은 그들의 물리화학적 특성과 중금속 흡착능을 조사 하였다. Table 3에서 보는바와 같이 리그닌 분해 시약인 NaClO2를 처리한 후 리그닌 함량이 급격히 감소하였고 남아 있는 페놀 화합물도 리그닌에 의해 유 도된 물질임이 nitrobenzene oxidation(NBO) 분석을 통해 알 수 있다. 예를 들 어, Table 3에서는 NaClO2 및 NalO4의 처리 시 리그닌 함량이 증가되는 것으 로 나오지만 NBO에 의한 리그닌의 단량체 분석을 살펴보면(Table 4) 총 NBO 양이 현격히 감소되는 것을 알 수 있는데 이는 화학적 처리에 의한 리그닌의 분해가 효과적으로 일어났고 리그닌 함량의 증가는 화학적 처리에 의한 부산물 의 결과임을 명백히 알 수 있었다. 아울러, 중성당 분석의 결과를 보면 대부분 의 페놀성 화합물들의 분해로 인해 상대적으로 당의 존재함량이 증가되는 결과 로 NaClO2에 의한 당 분해는 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. 당 분해를 위해 NaIO4를 처리하면 대부분의 당이 분해되어 총 중성당 함량이 급격히 떨 어졌고 특히 xvlose와 glucose 비율이 control 시료에서 0.63 이었던 비율이 3.24로 높아진 결과를 얻었는데 이는 NaIO₄에 대한 난분해성 xvlose의 구조에 기인한 것으로 보여 진다(Table 5). 또한, 각각의 화학적 처리에 의한 카폭섬유 의 중공구조의 파괴여부를 주사전자현미경으로 관찰한 결과 중공구조가 잘 유 지되어 있음을 알 수 있었다(Fig. 5). 그러나 마지막 화학처리인 NaClO2의 처리 후 급격히 카폭섬유가 분해됨을 관찰하였고 반응시간과 NaClO2의 재처리 양을 조절하여 최소한의 섬유분해를 방지하는 실험은 차후에 좀 더 진행되어야 할 것이다. 결론적으로 본 연구에서 설계한 카폭섬유의 구조변환이 성공적으로 이 루어 졌고 이를 활용한 중금속 흡착제 개발을 실시하였다.

- 16 -

Treatments	Yield (mg)	Ligin (%)
Kapok fiber	1000	20.71
Alcohol benzene extraction (1:2)	970.6	20.89
1st NaClO ₂	824.4	8.41
NaIO ₄	750.5	16.34
2nd NaClO ₂	234.8	17.67

Table 3. Residual yields after each chemical treatment and lignin content.

Table 4. The results of nitrobenzene oxidation (NBO).

mg/g of CWR [*]	Н	HA	V	VA	S	SA	Total	S/V
Control	0.66	0.06	10.29	0.96	59.47	6.96	78.38	5.78
1st NaClO ₂	0.23	0.00	2.42	1.50	4.60	1.70	10.45	1.90
NaIO ₄	0.27	1.26	1.70	1.69	7.87	1.81	14.59	4.64
2nd NaClO ₂	0.17	0.55	0.75	0.56	0.06	_	2.08	0.08

*CWR: cell wall residue, \neg : not detected, H: *p*-hydroxybenzaldehyde, HA: *p*-hydroxybezoic acid, V: vanillin, VA: vanillic acid, S: syringaldehyde, SA: syringic acid.

mg/g of CWR	Rha	Ara	Xyl	Man	Glc	Gal	Total	Xyl/Glc ratio
Control	0.39	0.35	21.15	0.43	33.68	0.85	56.85	0.63
1st NaClO ₂	0.50	0.48	28.69	1.12	46.89	1.31	78.99	0.61
NaIO ₄	1.20	0.06	9.56	-	2.95	0.08	13.85	3.24
2nd NaClO ₂	0.65	0.05	6.86	0.02	15.85	0.17	23.60	0.43

Table 5. Neutral sugar composition of kapok fiber after chemical treatments.

*CWR: cell wall residue, -: not detected.

2. 구조 변환된 카폭섬유를 이용한 중금속 원소 흡탈착 시험

카폭섬유의 구조변환은 3가지의 처리를 수행하였는데, i) 카폭섬유에 대한 NaClO₂ 처리, ii) 카폭섬유에 대한 NalO₄ 처리, iii) 카폭섬유에 대한 NaClO₂ 재 처리였다. 이들 구조변환된 3종류의 카폭섬유를 대상으로 중금속 흡·탈착능에 대한 예비실험결과, 처리 i)과 ii)에서 연구대상 중금속 원소의 흡착능 50-60%, 탈착능 70-80%로 나타난 반면, 처리 iii)에서는 흡착능 90% 이상, 탈착능 5% 수준으로 나타나 카폭섬유의 NaClO₂ 재처리가 중금속 흡·탈착에 효과적임을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 NaClO₂ 재처리 과정을 통하여 구조 변형된 카폭섬유를 대상으로 연구를 진행하였다.

1) 구조 변환된 카폭섬유를 이용한 중금속 원소 흡착시험

구조 변환된 카폭섬유의 흡착효율을 조사한 결과는 Fig. 6에 나타나 있다. 구조 변형된 카폭섬유에 중금속 원소들을 처리한 후 물리적으로 흡착반응을 조 사한 결과, 조사대상 중금속 원소들의 흡착율이 90%를 상회하고 있는 것으로



Fig. 5. SEM micrographs of kapok fibers. A, control; B, after 1st $NaClO_2$ treatment; C, after $NaIO_4$ treatment, D, after 2nd $NaClO_2$ treatment.

나타났다. 카드늄과 구리의 경우 처리농도 0.5 mg/L과 10.0 mg/L 사이에 흡착 능 차이가 없는 것으로 조사되었으나, 아연과 납은 처리농도가 증가할수록 흡 착능이 약간 감소하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 개발한 구조 변형된 카폭 섬유의 응용분야를 고농도의 폐수처리 시설이 아닌 농업유역 또는 폐광에서 유 출되는 오염물질의 농도가 10 mg/L 이하를 대상으로 할 경우에는 아주 유용한 중금속 원소 흡착제로 활용될 수 있음을 보여주고 있다. 이는 황마(jute)를 대 상으로 산화를 통한 구조 변형 후 중금속 흡착능을 비교한 결과, Cu 53.70%, Ni 57.22%, Zn 46.13%라고 보고한 바 있는데 본 연구에서 개발된 카폭섬유의 중금속 흡착능이 훨씬 우수한 것으로 조사되었다.

2) 구조 변환된 카폭섬유의 중금속 원소 흡착 특성

본 실험에서 측정값을 Freundlich식과 Langmuir식에 적용시킨 결과는 Figs. 7와 8에 나타내었다. 일반적으로 화학적 흡착은 비교적 높은 흡착열을 수 반하므로 Langmuir식에 적합하고, 낮은 흡착열을 수반하는 물리적 흡착은 Freundlich식으로 흔히 기술되나 Freundlich식은 흡착현상에 대한 귀납적 실험 식이기 때문에 이 식과 일치한다고 그 흡착현상이 물리적 흡착이라고는 단정할 수는 없다. 그러나 이 식은 넓은 농도범위의 흡착현상에 적용할 수 있기 때문 에 토양에서 이온성 물질의 흡착량을 비교하는데 자주 이용되고 있다. 실험결 과 카폭섬유에 대한 중금속 원소들의 흡착특성은 Freundlich식에는 전혀 적용 되지 않고, Langmuir식에는 잘 적용된 것으로 나타났다. 이 같은 결과는 앞에 서 설명한 바와 같이 카폭섬유와 중금속 원소들의 흡착이 물리적인 흡착으로 인해 발생하는 것이 아니라 화학적인 흡착 메카니즘에 의해 이루어짐을 보여주 는 좋은 지료로 판단된다.

3) 구조 변환된 카폭섬유의 중금속 원소 탈착 특성

중금속 원소의 농도가 0.5 mg/L에서는 탈착률이 4.08-8.70%로 나타난 반

면에 10 mg/L에서는 탈착률이 0.41-1.92%로 낮게 나타났다. 이는 구조 변환된 카폭섬유에 흡착된 중금속 원소들이 외부로부터 물리적인 에너지가 가해졌을 때 상당히 안정한 상태를 지속적으로 유지하고 있음을 보여주는 지표로 판단된 다. 즉, 카폭섬유에 흡착된 중금속 이온들 중 Pb 약 0.41-6.25%, Cd 0.40-4.35%, Cu 1.92-5.15% 그리고 Zn 0.94-8.70%만이 아주 강한 물리적인 힘이 가 해졌을 때 카폭섬유로부터 탈착되어 다시 수용액 중으로 이동하는 것으로 나타 났다(Fig. 9). 이 같은 결과는 카폭섬유가 아주 우수한 천연 흡착재료로서 카폭 섬유의 카르복실기 또는 카르보닐기와 아주 높은 결합상수를 가지고 있어 중금 속 이온들의 용출에 대한 우려는 없을 것으로 예상되었다.

4) 중금속 흡착제로서 구조 변환된 카폭섬유의 재생 특성

중금속 흡착제로 사용한 후 폐기처분하는 카폭섬유를 다시 pH 조정에 의 한 재생과정을 거친 후 재이용이 가능한지를 검토한 결과는 다음과 같다. 재생 메카니즘을 구명하기에 앞서 카폭섬유의 각각의 중금속 원소의 최대흡착량을 평가한 후에 재생용액 (pH 2 - 10)을 처리하여 항온 진탕하였다. 실험결과 pH 2 - 3 (염산으로 pH 조정)에서 카폭섬유에 흡착되어 있던 대부분의 중금속 원 소가 탈착된 것으로 조사되었다. 전체적으로 구리와 아연의 재생용액에 의한 제거율은 95 - 100% 정도인 반면, 카드늄과 아연은 65-75% 사이로 약간 낮게 나타났다(Fig. 10). 상기 실험을 통해 재생된 카폭섬유를 대상으로 위의 실험과 동일하게 다시 중금속 이온의 흡착실험을 수행한 결과, 중금속 이온으로 오염 된 수용액 중 Pb 93%, Cd 78%, Cu 86%, Zn 91%를 흡착시켜 정화할 수 있는 것으로 나타났다. 동일하게 재생된 카폭섬유에 흡착된 중금속 이온들의 탈착실 힘을 수행한 결과, 재생 카폭섬유에 흡착된 중금속 이온들 중 Pb 1.7%, Cd 3.2%, Cu 3.7%, Zn 4.3%만이 아주 강한 물리적인 힘이 가해졌을 때 카폭섬유 로부터 탈착되어 다시 수용액 중으로 이동하는 것으로 나타났다(Fig. 11). 이는

- 21 -

카폭섬유의 재생과정에서 일부 관능기의 구조적인 변화와 수소이온과의 경합에 기인한 것으로 판단된다. 지금까지의 조사결과를 종합해 볼 때 중금속 이온들 로 오염된 수용액에 카폭섬유를 흡착제로 사용한 후 다시 재생하여 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다. 이상의 연구결과들에 의한 중요한 결론들은 다음과 같다. i) 본 연구에서 개발한 구조 변환된 카폭섬유의 응용분야를 고농도의 폐 수처리 시설이 아닌 농업유역 또는 폐광에서 유출되는 오염물질의 농도가 10 mg/L 이하를 대상으로 할 경우에는 아주 유용한 중금속 원소 흡착제로 활용될 수 있을 것으로 예상된다. ii) 구조 변환된 카폭섬유에 흡착된 중금속 원소들이 외부로부터 물리적인 에너지가 가해졌을 때 상당히 안정한 상태를 지속적으로 유지하고 있는 것으로 조사되었다. 이는 카폭섬유가 아주 우수한 천연 흡착재 료로서 카폭섬유의 카르복실기 또는 카르보닐기와 아주 높은 결합상수를 가지 고 있기 때문인 것으로 예상된다. iii) 카폭섬유에 대한 중금속 원소들의 흡착특 성은 Freundlich식에는 전혀 적용되지 않고, Langmuir식에는 잘 적용된 것으로 나타났다. 이는 카폭섬유와 중금속 원소들의 흡착이 물리적인 흡착으로 인해 발생하는 것이 아니라 화학적인 흡착 메카니즘에 의해 이루어짐을 보여주는 좋 은 지표로 판단된다. iv) 흡착평형에 도달한 카폭섬유를 다시 0.5 M HCl으로 pH를 2-3 수준으로 조정하여 재생과정을 거치게 되면 바로 폐기처분을 하지 않고 재활용할 수 있을 것으로 조사되었다.



Fig. 6. Adsorption of different heavy metal ions on kapok fibers.



Fig. 7. Freundlich pattern for adsorption of different heavy metal ions.



Fig. 8. Langmuir pattern for adsorption of different heavy metal ions.





Fig. 9. Desorption of different heavy metal ions on kapok fibers.



Fig. 10 Desorption of different heavy metal ions on kapok fibers at different pH.



Fig. 11. Adsorption-desorption of different heavy metal ions on kapok fibers after regeneration treatment.

3. 방사선 그라프트 반응

동시조사를 통해 GMA(glycidyl methacrylate)를 NaIO₄ 처리 시료와 2nd NaClO₂ 처리 시료에 그라프트 반응시키면 고분자의 자유라디칼 생성 뿐 아니 라 단량체인 GMA 의 자유라디칼 역시 높은 수율로 생성되기 때문에 그라프트 반응보다는 단일중합체 생성이 우성적을 진행되어 그라프트율이 매우 낮게 나 타났기 때문에 그라프트 수율이 좋은 1st NaClO₂ 처리한 카폭섬유를 이용하여 방사선 그라프트 연구를 진행하였다. 1) GMA(glycidyl methacrylate)

방사선 조사량, GMA 단량체의 농도, 용매의 농도 등의 영향을 고려하여 방사선 그라프트 공중합체를 합성하였고, 그에 따른 그라프트율을 나타내었다. Fig. 12은 각각 GMA 단량체의 농도와 방사선 조사량에 따른 그라프트율을 나 타낸 것이다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 방사선 조사선량이 증가할수록 전체 적인 그라프트율은 증가하여 GMA와 용매의 비가 5:5 일 때, 그라프트율은 32%에서 최대 250%를 나타내었다. 이는 방사선 조사량이 증가함에 따라 기재 인 카폭섬유의 표면의 활성화된 라디칼의 양이 증가하면서 반응성이 증가하기 때문으로 보인다. 한편, GMA 단량체의 농도가 증가할수록 그라프트율은 증가 하는 것을 알 수 있다. 그러나 단량체의 농도가 50% 이상으로 증가하면 그라 프율이 소폭 감소하거나, 증가폭이 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 단량체의 농도가 증가할수록 주반응 속도에 비해 부반응 속도가 빠르게 증가하여 단일 중합체가 형성되기 때문으로 보인다. 조사량이 증가할수록 증가폭이 더욱 감소 하는 것이 이를 뒷받침하는 결과로 생각된다.

술폰화 반응

동시조사법으로 GMA를 카폭섬유에 그라프트 반응시켜 다양한 그라프트율 을 갖는 카폭섬유를 얻었다. 이 시료를 황산에 침지하여 20, 40, 60℃로 항온조 에서 술폰화 반응시켜 그라프트 함량, 술폰산 농도, 반응시간에 따른 술폰산기 의 함량 변화를 고찰하였다. Fig. 13에 다양한 그라프트율에 따른 술폰산 함량 결과를 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 그라프트율이 증가함에 따라 술폰 산량은 증가하였으며 반응온도가 60℃일때 최대값을 보였다. 술폰화 반응은 그 라프트율과 밀접한 관계가 있어서 그라프트율이 높으면 치환된 술폰산기의 함 량도 대체로 증가하는 결과를 확인 할 수 있었다. Fig. 14에 술폰산 농도에 따 른 술폰산 함량결과를 나타내었다. 술폰산의 농도가 0.1 V/V%일 경우 술폰화

- 27 -

반응이 최대로 진행되었으며 반응은 20분까지 계속되었으며 그 이후에는 술폰 산 함량 변화는 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 15).

3) 이온교환 용량

Fig. 16에서는 그라프트율에 따른 이온교환용량의 변화를 나타내었다. 그림 에서 보는 바와 같이 도입된 그라프트율이 증가되어 이온교환그룹의 양이 증가 할수록 이온교환용량은 증가하는 경향을 나타내었다. 술폰산 농도 및 술폰화 반응시간에 따른 이온교환용량 결과는 술폰산 함량의 변화와 거의 비슷한 결과 를 나타내었다(Figs. 17-18).

4) 구조 분석

Kapok-g-GMA 섬유의 구조 확인을 위하여 ATR-FTIR 스펙트럼 분석을 하였고 그 결과를 Fig. 17에 나타내었다. 방사선 그라프트 중합법을 이용하여 GMA 를 섬유상에 도입하는 경우, 그라프트율이 증가함에 따라 도입되는 GMA의 양이 증가하게 되므로 GMA 에 함유된 카보닐(>C=O) 그룹의 고유한 특성 피크세기도 증가할 것으로 예측할 수 있다. Fig. 19에서 보는바와 같이 GMA가 그라프트된 섬유의 카보닐(>C=O) 그룹의 피크가 GMA 그라프트 하지 않은 control 섬유와 비교할 때 더욱 증가하는 경향을 보였다.

5) SEM 분석

카폭섬유에 GMA를 그라프트 시키는 반응에 있어 형태학적 변화를 관찰하 기 위하여 전자주사선 현미경을 사용하여 20kV에서 2000배의 배율로 관찰하였 다. Fig. 20에서 보는바와 같이 그라프트 반응이 된 섬유의 직경이 현저하게 커 짐을 확인할 수 있었으며 GMA가 카폭섬유상 전체에 그라프트되고 있음을 알 수 있었다.

- 28 -



Fig. 12. Degree of grafting as a function of GMA concentration.



Fig. 13. Amount of sulfonic acid as a function of degree of graft.



Fig. 14. Amount of sulfonic acid as a function of concentration of chlorosulfonic acid.



Fig. 15. Amount of sulfonic acid as a function of reaction time.



Fig. 16. Ion exchange capacity as a function of degree of graft.



Fig. 17. Ion exchange capacity as a function of concentration of chlorosulfonic acid.



Fig. 18. Ion exchange capacity as a function of reaction time.





Fig. 19. ATR-FTIR spectra of kapok-g-GMA and kapok control.



Fig. 20. SEM micrographs of control(a) and kapok-g-GMA(b, c).

4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

본 실험은 친유성 성질을 가지는 카폭섬유를 친수성으로 바꾸고 변환된 카 폭섬유에 방사선 그라프트의 성공 가능성을 확인하는데 주요한 목표가 있다. 이를 위해 본 실험에서는 카폭섬유의 친유성 성질을 친수성으로 변환시키기 위 해 친유성의 성질을 가지는 페놀류 화합물들을 NaClO2를 처리하여 분해시켜 친유성의 성질이 친수성으로 바뀌는 것을 확인하였고 여기에 NaIO4를 이용하 여 당의 육각환을 개열시킨 후 NaClO2를 재처리하여 NaIO4에 의해 생성된 카 보닐기 (>C=O)에 카르복실기(-COOH)를 도입하였다. 또한, 각각의 화학적 처 리에 의한 카폭섬유의 중공구조의 파괴여부를 주사전자현미경으로 관찰한 결과 중공구조가 잘 유지되어 있음을 알 수 있었다. 결론적으로 본 연구에서 설계한 화학적 처리에 의한 카폭섬유의 구조적 변환이 성공적으로 이루어 졌고 이를 활용한 중금속 흡착 실험 및 방사선 그라프트 실험을 실시하였다. 중금속 흡탈 착 실험에서는 구조 변형된 카폭섬유의 응용분야를 고농도의 폐수처리 시설이 아닌 농업유역 또는 폐광에서 유출되는 오염물질의 농도가 10 mg/L 이하를 대 상으로 할 경우에는 아주 유용한 중금속 원소 흡착제로 활용될 수 있을 것으로 예상되었고 카폭섬유와 중금속 원소들의 흡착이 물리적인 흡착으로 인해 발생 하는 것이 아니라 화학적인 흡착 메카니즘에 의해 이루어짐을 알 수 있었고 흡 착평형에 도달한 카폭섬유를 다시 0.5 M HCl으로 pH를 2-3 수준으로 조정하 여 재생과정을 거치게 되면 바로 폐기처분을 하지 않고 재활용할 수 있는 것으 로 조사되었다. 방사선 그라프트 실험에서는 방사선 조사량, GMA(glycidyl methacrylate) 단량체의 농도, 용매의 농도 등의 영향을 고려하여 방사선 그라 프트 공중합체를 합성하였고, 그에 따른 그라프트율을 수행하였다. 방사선 조사 선량이 증가할수록 전체적인 그라프트율은 증가하여 GMA와 용매의 비가 5:5 일 때, 그라프트율은 32%에서 최대 250%를 나타내었고 그라프트율이 증가함에

- 34 -

따라 술폰산량은 증가하였으며 반응온도가 60℃일때 최대값을 보였다. 술폰화 반응은 그라프트율과 밀접한 관계가 있어서 그라프트율이 높으면 치환된 술폰 산기의 함량도 대체로 증가하는 결과를 확인 할 수 있었다. 그라프트율이 증가 되어 이온교환그룹의 양이 증가할수록 이온교환용량은 증가하는 경향을 나타내 었다. Kapok-g-GMA 섬유의 구조 확인을 위하여 ATR-FTIR 스펙트럼 분석 을 하였고 그 결과 그라프트된 섬유의 카보닐(>C=O) 그룹의 피크가 GMA 그 라프트 하지 않은 control 섬유와 비교할 때 더욱 증가하는 경향을 보였고 카폭 섬유에 GMA를 그라프트 시키는 반응에 있어 그라프트 정도에 따른 카폭섬유 기질의 형태학적 변화를 관찰한 결과 그라프트된 카폭섬유의 직경이 현저하게 커짐을 확인할 수 있었으며 GMA가 카폭섬유상 전체에 그라프트되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 기초로해서 카폭섬유에 화학적 처리를 통한 중 금속 흡착제의 개발을 성공적으로 수행하여 현재 국내 특허 출원을 요청한 상 태이고 본 과제로 금년 2월 말레이시아에서 열리는 국제학회인 IMRP (International Meeting on Radiation Processing)에 발표할 예정이며 현재 SCI 논문을 준비 중에 있다.

제 5 장 연구결과의 활용계획

본 연구에서 얻어진 결과를 토대로 개발된 카폭섬유의 중금속 흡착제를 국 내 관련업체와 협력하여 기술 이전을 수행할 예정이고 방사선 그라프트 연구를 좀더 심도있게 진행하여 다양한 산업적 활용방안을 구상 중에 있다. 아울러 본 연구 과제를 좀 더 발전시켜 산학연의 연구체계를 구축하여 수탁과제를 신청할 계획에 있으며 카폭섬유의 원래 특성인 고효율의 기름 흡착성을 활용한 다양한 산업제품들을 개발할 예정이다.



제 6 장 참 고 문 헌

- 1. Chung, B.Y. and K. Iiyama. 2003. Differences in chemical constituents between vascular bundles and nonvascular bundles of cacao (*Thobroma cacao* L.) hull. J. Wood Sci. 49 : 176–180.
- Iiyama, K. and A. F. A. Wallis. 1990. Determination of lignin in herbaceous plants by an improved acetyl bromide procedure. J. Sci. Food Agric. 51 : 145–161.
- Jin, Z., T. Akiyama, B. Y. Chung, Y. Matsumoto, K. Iiyama, and S. Watanabe. 2003. Changes in lignin content of leaf litters during mulching. Phytochemistry. 64 : 1023–1031. J. Wood Sci. 46 : 401–404.
- Hori, K., M. E. Flavier, S. Kuga, T. B. T. Lam, K. Iiyama. 2000. Excellent oil absorbent kapok[Ceiba pentandra (L.) Gaerten.] fiber: fiber structure, chemical characteristics, and application.
- Lam, T. B. T. and K. Iiyama. 2000. Characteristics of senescent straw cell walls of dwarf, semidwarf, and normal strains of rice (*Oryza sativa*) plants. J. Wood Sci. 46 : 376–380.

		서 지 7	청 보 여	양 식				
수행기관보.	고서번호	위탁기관보고/	표준보고서번	ž I۱	NIS 주제코드			
KAERI/RR-	2461/2003							
제목 / 부제 방사선 이용 카폭섬유의 고기능성 흡착제 제조기술 개발								
연구책임자	및 부서명	정병엽 (한국원자력연구소 방사선이용연구부)						
연 구 자 및	부 서 명	김재성 (한국원자력연구소 방사선이용연구부),						
노영창(한국원자력연구소 방사선이용연구부), 강필현(한국원자력연구소 방사선이용연구부), 백명화(한국원자력연구소 방사선이용연구부)								
출 판 지	대전	발행기관	>	KAERI	발행년	2006년		
페이지	р	도 표	있음((⊃), 없음()	크 기	21 x 29.5 Cm		
참고사항	없음	\langle / \rangle						
비밀여부	공개	(○), 대외비(급비밀),	보고서종류	연.	구보고서		
연구수행기	관	한국원자력연구	·소	계약 번호				
카폭섬유의 친유성 성질을 친수성으로 변환시키기 위해 친유성의 성질을 가지는 폐 놀류 화합물들을 NaClO ₂ 를 처리하여 분해시켜 친유성의 성질이 친수성으로 바뀌는 것을 확인하였고 여기에 NalO ₄ 를 이용하여 당의 육각환을 개열시킨 후 NaClO ₂ 를 재 처리하여 NalO ₄ 에 의해 생성된 카보닐기 (>C=O)에 카르복실기(-COOH)를 도입하였 다. 또한, 각각의 화학적 처리에 의한 카폭섬유의 중공구조의 파괴여부를 주사전자현 미경으로 관찰한 결과 중공구조가 잘 유지되어 있음을 알 수 있었다. 중금속 흡탈착 실험에서는 구조 변형된 카폭섬유의 응용분야를 고농도의 폐수처리 시설이 아닌 농업유역 또는 폐광에서 유출되는 오염물질의 농도가 10 mg/L 이하를 대상으로 할 경우에는 아주 유용한 중금속 원소 흡착제로 활용될 수 있을 것으로 예 상되었고 카폭섬유와 중금속 원소들의 흡착이 물리적인 흡착으로 인해 발생하는 것 이 아니라 화학적인 흡착 메카니즘에 의해 이루어짐을 알 수 있었고 흡착평형에 도 달한 카폭섬유를 다시 0.5 M HCl으로 pH를 2 - 3 수준으로 조정하여 재생과정을 거치게 되면 바로 폐기처분을 하지 않고 재활용할 수 있는 것으로 조사되었다. 아울 러 방사선 그라프트를 이용해 카폭섬유에 다양한 관능기를 부착시킬 수 있는 가능성 을 확인하였다.								
주제명 키워드 (10단어내외) 카폭섬유, 중공구조, NaClO ₂ , NalO ₄ , 중금속 흡착제, Freundlich 식, Langmuir 식, 그라프트, 감마선								

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET								
Performing Org.		Sponsoring Org.		Standard	Report	INIS Subject Code		
Report No.		Report	No.	No.		I (IS Subject coue		
KAERI/RR-	2461/200							
3								
Title/Subtit	le Devel	opment Man	ifacturing	r Method of	Highly F	Sunctional Kanok		
	Fiber Adsorbent Using Irradiation							
Project Ma and Depar	anager tment	Chung, ByungYeoup (Radiation Application Research Division)						
Researcher Departm	r and ient	Kim, Jae-Su	ung, Nho,	young chan	g, Kang,	Phil Hyun,		
	1	Baek, Myun	g-Hwa (Radiation Ap	plication	Research Division)		
Publication	Place	Taejon	Publishe	r KAERI	Publica	ation Date 2006		
Page	49 p.	Ill. & Tab	$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{P} \end{bmatrix}$ Yes(0), No	Size	21 x 29.5 Cm		
Note	Note							
Classified C)pen(○),)ocumen	Restricted	(),	_Class I	₹ероr Гуре	t Research Report		
Performing	Org.	KAERI		Contrac	t No.			
The hydrophobic characteristic of kapok fibers was changed to hydrophilic property after NaClO ₂ treatments which is able to break all phenolic units especially lignin. After NaClO ₂ treatment, NaIO ₄ applied to kapok fibers for opening hexagonal polysaccharide structure, this step led to produce carbonyl groups(>C=O) on kapok fibers. In the final step, NaClO ₂ treatments were performed again to provide carboxyl groups(-COOH) on kapok fibers. In addition, kapok fibers after all chemical treatments were retained hollow structure which was observed by scanning electron microscopy(SEM). Kapok fibers which were obtained after chemical treatments would be a good heavy metal absorbent when these fibers applied less than in 10 mg/L standard solution. Moreover, these fibers were not detached heavy metals even added physical forces and used kapok fibers are able to reuse after detached heavy metals under pH 2-3. The degree of grafting increased as the irradiation dose increased, and are in the range 32% to 250% when the concentration of glycidyl methacrylate monomer was 50 vol. %. Based on this result, various functional groups are possible to be attached on kapok fibers used by radiation grafting technique.								
(About 10	words)	adsorben	t, Freun	dlich patter	n, Langi	muir pattern, graft,		
		gamma r	ay	-	5	_ , _ ,		



