

## Apatite를 이용한 중금속 제거

강 전 택 · 정 기 호  
부산대학교 화학과  
(2000년 3월 6일 접수)

## The Removal of Heavy Metals in Aqueous Solution by Hydroxyapatite

Jeon-Taek Kang and Gi-Ho Jeong

Dept. of Chemistry, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea  
(Manuscript received 6 March, 2000)

The hydroxyapatite (HAp) for the present study was prepared by precipitation method in semiconductor fabrication and the crystallized at ambient to 950°C for 30min in electric furnace. The ion-exchange characteristics of HAp for various heavy metal ions such as Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, and Cr<sup>6+</sup> in aqueous solution has been investigated. The removal ratio of various metal ions for HAp were investigated with regard to reaction time, concentration of standard solution, amount of HAp and pH of solution. The order of the ions exchanged amount was as follows: Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Al<sup>3+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>>Cr<sup>6+</sup>. The Pb<sup>2+</sup> ion was readily removed by the HAp, even in the strongly acidic region. The maximum amount of the ion-exchange equilibrium for Pb<sup>2+</sup> ion was about 45 mg/gram of HAp. The HAp would seem to be possible agent for the removal of heavy metal ions in waste water by recycling of waste sludge in semiconductor fabrication.

Key words : hydroxyapatite, ion exchange, heavy metals, removal, recycling

### 1. 서 론

Apatite<sup>1)</sup>는 기본조성을 M<sub>10</sub>(ZO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub>로 표시하고 육방정계에 속하는 결정 화합물군을 총칭한다. 그리스어의 (ἀπάταυ)에서 유래된 것으로 "to deceive"라는 뜻을 나타내는 말인데, 그 이유는 apatite가 매우 복잡한 결정 광물군을 의미하기 때문이다. 그 주요 성분은 인산 칼슘으로 fluorine, chlorine 또는 hydroxyl group 등 X 위치의 음이온 종류에 따라 크게 세 가지 다른 광물이 있다. 특히 인광석의 주요 광물인 Fluorapatite(FAp)와 인체내 단백질, 다당류 등의 유기물과 인산칼슘을 주체로 한 무기물질로부터 생성되는 치아, 뼈 등 경조직(Hard Tissue)의 주성분인 Hydroxyapatite(이하 HAp로 표기함)가 대표적이다. Apatite는 화학양론조성[Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>; Ca/P 몰 비 = 1.67]에서 벗어나 있어도 구조적으로 apatite형 결정구조를 가질 수 있다.

HAp 합성법<sup>2,3)</sup>에는 침전법, 수열결정화법, 가수분해법, Sol-gel법 등 수용액 반응을 이용하는 습식법, 분말의 원료를 고온에서 고상반응을 이용하는 건식법, 고온·고압 수증기화에서 합성하는 수증법 등이 있다.

습식법은 HAp의 합성법으로 가장 많이 이용되고 있는 방법이며 습식법 중에서 침전법은 Ca<sup>2+</sup> 이온이 녹아 있는 용액에 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온이 함유되어 있는 용액을 서서히 적하시키는 방법으로 1963년 Hayek이 최초로 침전법을

사용하여 HAp 분말을 합성하였다. 이 방법은 여러 연구자들에 의해 출발 원료 또는 분말 제조법이 약간씩 변경되었으나 1967년 Moreno등에 의한 방법이 대표적이며 현재까지도 널리 이용되고 있다. 가장 많이 이용되고 있는 Ca 원료로는 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Ca(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 및 Ca(OH)<sub>2</sub>이며 P 공급원으로는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 와 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 등이 있다. 습식법 중에서 침전법은 Ca/P 몰 비가 1.67 이하인 비화학양론 조성으로 되기 쉬우며 조직의 유연성을 이용하여 이온 교환체, 흡착제, 촉매 등 공업 재료분야에 적용가능성이 있다. Nakagaki<sup>4)</sup> 등은 합성 HAp에 대한 다양한 금속 이온의 친화성을 1가 알칼리 금속인 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>와 2가 이온인 Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>에 대해서 연구하였다. 1가 이온의 경우 결정 이온 반경(*r<sub>e</sub>*)이 Na<sup>+</sup>(*r<sub>e=0.97 Å)과 Ca<sup>2+</sup>(*r<sub>e=0.99 Å)이 거의 같으며 2가 이온의 경우 Ca<sup>2+</sup>이 HAp의 격자 이온이기 때문에 가장 높은 친화성을 가진다고 보고하였다.</sub>*</sub>*

Suzuki<sup>5)</sup> 등은 고온에서 소성한 HAp의 이온 교환 거동을 강산 영역에서 연구하였는데 1000°C 이상에서 소성한 HAp 내의 금속 이온은 pH 2에서도 용해 없이 Ca<sup>2+</sup>과 이온 교환이 가능하며, 1300°C에서 소성한 경우 이온 교환은 HAp 입자표면 가까이의 얇은 층에서 일어난다고 보고하였다. 그리고 pH 2에서 HAp의 이온 교환은 거의 표면 전체에 걸쳐서 일어나지만 pH 3에서는 단지 표

면 부분만 일어나게 되는데 1300°C에서 소성한 HAp는 결정구조가 단단하게 이루어져 있기 때문에 이온 교환은 강산 영역에서도 HAp 입자의 내부까지 침식 없이 표면에서만 일어나서 소성온도가 높을수록 pH가 낮아야 이온 교환량이 증가한다고 하였다.

Miyake<sup>7)</sup>등은 수열법(Hydrothermal Method)으로 조성을 변환시킨 Carbonate HAp(CAp)에 대하여 Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, 그리고 Pb<sup>2+</sup>과 같은 유해 이온 제거 특성을 연구하였는데 CAp는 XRD 및 IR 분석 결과 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온의 일부가 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>과 치환된 것을 확인하였다. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온의 함유량 증가에 반하여 Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, 그리고 Cd<sup>2+</sup> 이온 제거 특성은 향상되었으나 Hg<sup>2+</sup> 이온에 대해서는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온의 함유량에 의존하지 않는다고 하였다. 연구결과 CAp는 HAp 중의 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온의 일부를 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 치환함으로써 HAp의 골격구조가 유연해지는 효과로 HAp보다 CAp가 유해 이온 제거특성이 우수하다고 하였다. Sugiyama<sup>8)</sup>등은 CaO, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 그리고 SiO<sub>2</sub>와 같은 출발물질을 사용하여 4일 동안 150°C의 포화수증기 압력 하에서 실리케이트를 포함하는 HAp(SiAp)를 수열법으로 합성하여 수용액 중의 Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, 그리고 Cd<sup>2+</sup> 이온에 대한 양이온 교환 특성을 연구하였다. 세 종류의 금속 이온에 대하여 Ca<sup>2+</sup> 격자 이온의 양이온 교환 특성은 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온에 대한 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 이온량을 증가시킴으로써 향상되었으며 특히 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.7</sub>(OH)<sub>0.6</sub>의 조성을 갖는 SiAp의 경우 hydroxyapatite와 비교할 때 Mn<sup>2+</sup> 이온에 대해서는 8배 큰 제거 특성을 나타내었다. 이러한 우수한 양이온 교환 특성은 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온의 일부를 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>로 치환하여 구조개질함으로써 apatite 골격의 구조가 느슨해지는 효과와 수용액 중의 다른 양이온과 물분자의 공격 효과에 의하여 apatite 시료 중에 활성화된 Ca<sup>2+</sup> 이온을 생산하기 때문이라고 하였다.

본 연구에서는 반도체 재료로 사용되는 silicone wafer 제조<sup>9)</sup> 시 습식 etching 공정에서 발생한 폐산을 침전법에 의하여 수산화칼슘으로 중화시킨 폐슬러지를 재활용하여 결정성 HAp을 합성함으로써 생물학적으로 독성이 없으면서 수중의 중금속 이온을 제거할 수 있는 환경친화성 재료의 적용 가능성을 검토하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 재료는 반도체 제조시 etching 공정에서 발생한 폐산을 침전법에 의하여 수산화칼슘으로 중화시킨 슬러지를 가공하여 사용하였다. 소성온도는 산업 폐기물을 재활용하는 측면에서 경제성을 고려하여 300°C, 500°C, 700°C, 그리고 900°C에서 각각 소성한 후 XRD(Liqaku, D/MAX 3B)와 SEM(Jeol, JSM-6100)으로 분석하여 결정화가 일어나는 최적 온도를 선택하였다. 먼저 슬러지를 120°C의 건조기에서 1차 건조한 다음 90°C의 전기로에서 30분 동안 결정화하여 습식 볼밀로 평균 입도가 4μm가 되도록 분쇄하여 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

수용액 중의 중금속 제거 실험에 사용한 금속 이온은 우리나라 음용수 관리기준<sup>10)</sup>의 건강상 유해 영향 무기물질 중에서 As, Se, Hg를 제외한 Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>와 심미적 영향물질인 Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, 및 Al<sup>3+</sup>을 선택하였다.

양이온 표준물질 중 Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, 및 Fe<sup>3+</sup>은 nitrate염, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 그리고 Al<sup>3+</sup>은 chloride염, Cr<sup>6+</sup>은 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1000ppm 저장용액(Junsei)각각을 실험조건에 따라 희석하여 사용하였다.

pH 조절을 위하여 1N-NaOH, 1N-HCl 및 pH 미터(ORION, 520A)를 사용하였다. 시료는 10ppm의 양이온 표준용액 100mL에 일정량의 HAp를 넣고 진탕기(200 rpm)에서 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간 동안 반응시켰으며, 또한 0.5g의 HAp에 대하여 Pb<sup>2+</sup>의 농도를 500 ppm까지 증가시켜 평행에 도달할 때까지 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 시료는 0.25μm 막 필터로 즉시 여과하여 Inductively Coupled Plasma (GBC, Integra XMT)로 잔류농도를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

실리콘웨이퍼 제조시 습식 식각공정에서 발생한 폐슬러지의 함수율은 30%로 120°C의 건조기에서 건조한 다음 결정성 HAp를 합성하기 위하여 최적온도를 선택하였다.

Fig. 1은 건조한 슬러지와 300°C, 500°C, 700°C, 및 900°C에서 각각 소성한 HAp의 XRD 스펙트럼을 각각 나타낸 것으로 Y축의 CPS 단위 범위를 동일하게 1200으로 할 때 700°C까지는 큰 변화가 일어나지 않았으나 900°C에서는 완전한 결정화가 일어남으로써 봉우리간의 분리능 및 세기가 증가한 것을 알 수 있다.

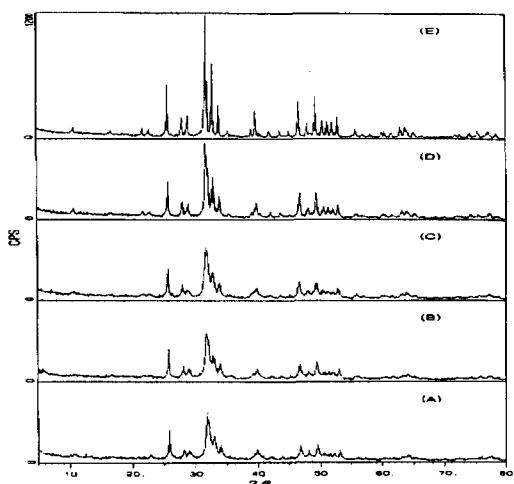


Fig. 1. XRD spectrum of HAp fired at various temperature : (A) dried waste sludge, (B) at 300°C, (C) at 500°C, (D) at 700°C, (E) at 900°C.

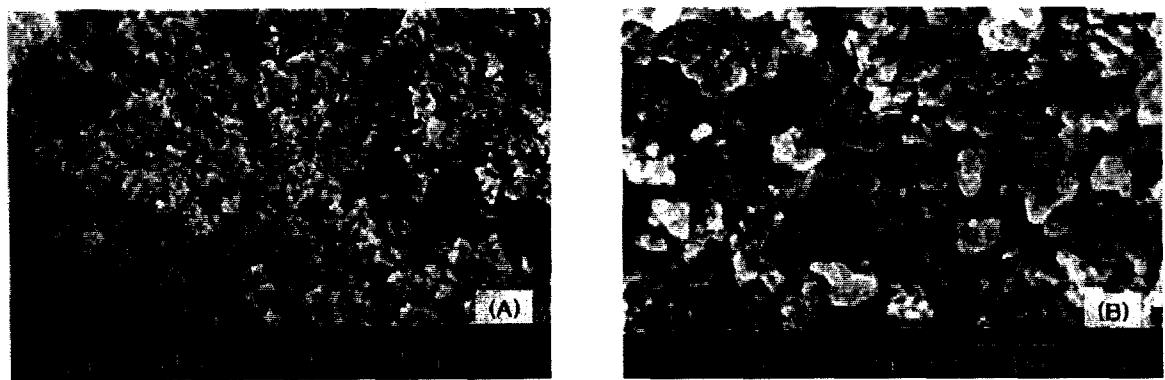


Fig. 2. Scanning electron micrograph of HAp fired at (A) 700°C and (B) 900°C.

Table 1. Residual concentrations of various cations in an aqueous solution as a function of reaction time for 0.5g of HAp

Elements	Reaction time(hr)	Residual conc.(ug/g)	Removal ratio (%)
$\text{Cd}^{2+}$	0.5	3.84	61.6
	1.0	3.16	68.4
	2.0	3.01	69.9
	3.0	1.86	81.4
	4.0	1.78	82.2
$\text{Cu}^{2+}$	0.5	0.82	91.8
	1.0	0.75	92.5
	2.0	0.43	95.7
	3.0	0.36	96.4
	4.0	0.31	96.9
$\text{Mn}^{2+}$	0.5	7.21	27.9
	1.0	6.87	31.3
	2.0	5.25	47.5
	3.0	4.95	50.5
	4.0	4.52	54.8
$\text{Zn}^{2+}$	0.5	1.03	89.7
	1.0	0.88	91.2
	2.0	0.71	92.9
	3.0	0.69	93.1
	4.0	0.48	95.2
$\text{Fe}^{3+}$	0.5	ND	100
	1.0	ND	100
	2.0	ND	100
	3.0	ND	100
	4.0	ND	100
$\text{Pb}^{2+}$	0.5	0.04	99.6
	1.0	ND	100
	2.0	ND	100
	3.0	ND	100
	4.0	ND	100
$\text{Al}^{3+}$	0.5	1.70	83.0
	1.0	2.00	80.0
	2.0	2.84	71.6
	3.0	0.64	93.6
	4.0	0.58	94.2
$\text{Cr}^{6+}$	0.5	9.35	6.5
	1.0	9.25	7.5
	2.0	9.34	6.6
	3.0	9.39	6.1
	4.0	9.50	5.0

Fig. 2는 700°C 및 900°C에서 각각 소성한 HAp의 SEM 사진으로 700°C에서는 부분적으로 입자모양이 침상의 형태를 나타내었으며, 900°C에서는 결정이 성장하여 구형에 가까운 입자모양으로 크게 나타났다. 따라서 XRD 및 SEM 분석결과가 같은 경향을 나타냄으로써 HAp의 결정화는 800~900°C 이상에서 일어남을 알 수 있다.

페슬러지를 이용하여 결정성 HAp를 제조한 후 반응시간, 표준용액의 농도변화, pH의 변화, HAp의 첨가량에 따른 제거율을 비교하였으며 또한  $\text{Pb}^{2+}$  이온에 대한  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 등온이온 교환 특성을 고찰하였다.

첫째, Table 1의 반응시간에 따른 중금속 제거율 비교에서 각각 10ppm의 표준용액 100mL에 0.5g의 HAp를 첨가하여 30분~4시간 동안 반응시킨 결과  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Pb}^{2+}$ 가 제거율이 가장 높고  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$  순으로 높게 나타났다.

특히  $\text{Cr}^{6+}$ 은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 4시간이 경과된 후에도 거의 제거되지 않는 것으로 나타났으며 약간의 제거율을 보이는 것은 이온 교환에 의한 것이 아니라 물리적인 표면 흡착에 의한 것으로 판단된다. 그리고  $\text{Al}^{3+}$ 의 경우 2시간까지 제거율이 감소하였다가 증가하는

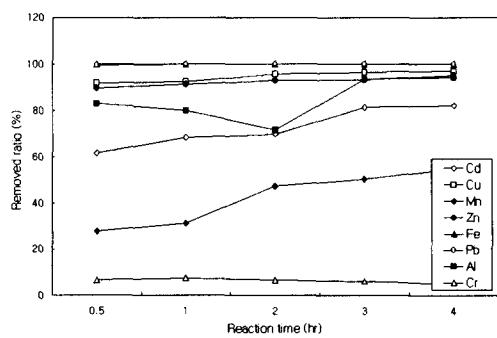


Fig. 3. Comparison of removal ratio of various cations as a function of reaction times for 0.5g of HAp.

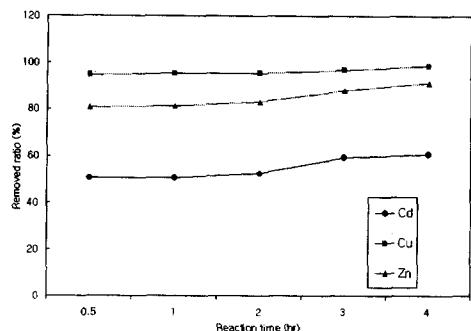


Fig. 4. Comparison of removal ratio of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ion mixture as function of reaction times for 0.5g of HAp.

것은 HAp 중에 불순물로 포함되어 있던 알루미늄 성분이 일부 산에 용해하였다가 다시 이온 교환에 의하여 제거되는 것으로 판단된다. Fig. 4는 10ppm의 Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 그리고 Zn<sup>2+</sup> 이온 혼합 용액의 반응시간에 따른 제거율을 비교한 것으로 혼합용액의 경우에는 각각의 표준용액으로 반응한 실험 결과와 비교할 때 Cu<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup> 순으로 같은 경향을 나타내었으나 각각 이온의 제거율은 Zn<sup>2+</sup>은 95.2%에서 91.2%, Cd<sup>2+</sup>는 82.2%에서 60.6%로 감소하였다. 이는 HAp가 이온 교환할 수 있는 자리수는 한정된 반면에 용액 중의 중금속 이온의 수는 증가하기 때문이라고 판단된다. 또한 Cu<sup>2+</sup>의 경우 제거율은 96.9%에서 98.6%로 오히려 약간 증가하였으며 이는 반응용액의 pH 변화에 의한 영향인 것으로 판단된다.

둘째, 표준용액의 농도변화에 따른 제거율은 반응시간에 따른 이온 교환 반응에서 가장 제거율이 높은 Pb<sup>2+</sup> 이온을 선택하였다. Fig. 5는 표준용액의 농도를 10~50 ppm으로 하여 0.5 g의 HAp를 첨가한 다음 1시간 동안 반응시킨 후 제거율의 측정과 동시에 pH에 의한 영향을 고찰한 것을 나타낸 것이다. 초기농도가 증가할수록 제

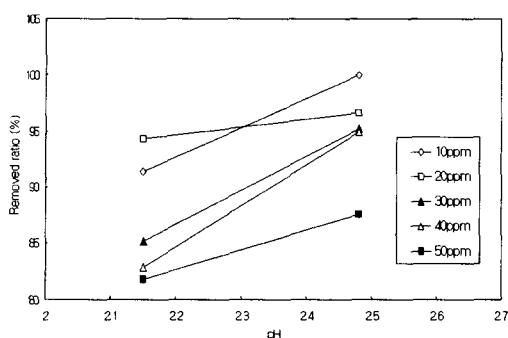


Fig. 5. Comparison of removal ratio of Pb<sup>2+</sup> ion for 1hr reaction time at different initial concentration and pH change for 0.5g of HAp.

거율은 감소되었으나 단위 HAp당 이온 교환량은 증가하였으며 또한 강산성 영역에서 0.5 범위내의 pH 변화에서도 제거율에 큰 차이가 나타났다.

셋째, pH 변화에 따른 제거율은 각각 10ppm 표준용액 100ml을 NaOH로 pH를 조절한 후 0.5g의 HAp를 첨가하여 1시간 동안 반응 시켰다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 Fe<sup>3+</sup>와 Pb<sup>2+</sup>는 강산성 영역에서도 제거율이 가장 높게 나타났으며, 다른 금속 이온의 제거율은 pH에 의한 영향이 크게 작용하는 것으로 나타났다. Al<sup>3+</sup>의 경우 pH 5이하에서 제거율이 0%인 것은 HAp 중에 불순물로 포함되어 있던 알루미늄이 산에 용해된 것으로 표준용액의 농도는 10ppm이지만 pH 2.43에서 용액중의 Al<sup>3+</sup>농도는 25.3ppm이며 pH 4.0에서의 농도는 17.3ppm이었다. 그리고 pH 5 이상에서 급격하게 제거율이 증가하는 것은 알루미늄의 수산화물 침전에 의한 것으로 판단되며, Cr<sup>6+</sup>의 경우 알칼리 영역에서도 거의 제거되지 않는 것으로 나타났다. 또한 중금속 이온의 농도가 각각 10ppm인 표준용액 100ml를 1N-NaOH 용액을 사용하여 pH 6으로 조절한 다음 HAp를 첨가하지 않고 pH변화에 따른 제거율 시험과 동일한 방법으로 바탕 시험(blank test)을 하였다. pH를 조절할 때 Mn<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>는 갈색침전이 발생하고 Pb<sup>2+</sup>는 약간 불투명해지는 현상을 나타내었다. 실험결과 Mn<sup>2+</sup>는 8.63ppm, Pb<sup>2+</sup>는 6.35ppm 잔류하였으나 Fe<sup>3+</sup>와 Al<sup>3+</sup>는 전혀 검출되지 않았으며, 나머지 Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 그리고 Cr<sup>6+</sup> 이온 등은 pH 6 이하에서는 수산화물 침전에 의한 영향이 없었다. 또한 Fe<sup>3+</sup>의 경우 Fe(OH)<sub>3</sub>의 침전영역<sup>[11]</sup>은 Fe<sup>3+</sup>의 농도가  $5 \times 10^{-5}$ M인 때에 pH 3.2인 영역에서부터 형성되기 시작하며  $1 \times 10^{-4}$ M인 때에는 pH 2.8인 지점에서 Fe(OH)<sub>3</sub> 침전이 형성되기 때문에 pH 4 이상에서의 Fe<sup>3+</sup>의 높은 제거율은 이온 교환에 의한 것 보다는 침전에 의한 영향이 지배적이라고 판단된다.

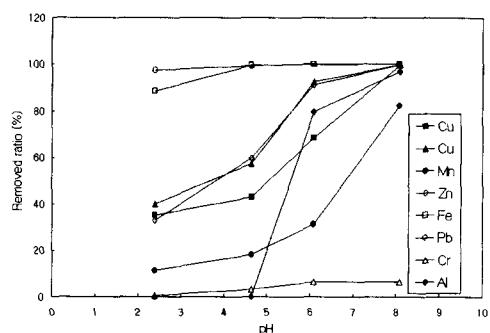


Fig. 6. Comparison of removal ratio of various cations as a function of the pH changes for 0.5 g of HAp.

넷째, HAp의 첨가량에 따른 제거율은 pH 2.0에서 10 ppm의 Pb<sup>2+</sup> 이온 표준용액 100ml에 0.1~0.5g의 HAp를 첨가하여 1시간 동안 반응시킨 후 잔류농도를 측정한 결과, Fig. 7에 나타낸 바와 같이, HAp의 양이 증가함에

따라 초기에는 HAp 양의 증가에 비하여 현저하게 높은 제거율을 나타내었다.

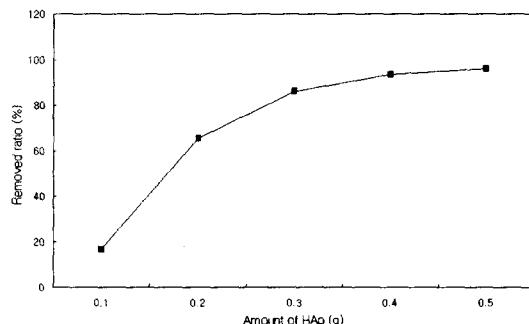


Fig. 7. Comparison of removal ratio of  $Pb^{2+}$  ion as a function of the amount of HAp at pH 2.0

마지막으로, 0.5g의 HAp에 대하여  $Pb^{2+}$  이온에 대한 등온 이온 교환 특성을 고찰하였으며 Table 2와 같이 초기농도를 50~500ppm으로 하여 평형에 도달할 때까지 24시간 반응시켰으며 다음의 식으로 평형 이온 교환량을 구하였다.

$$Ec = \frac{V(Ic - Rc)}{W}$$

여기서  $Ec(\text{mg/g})$ 는 평형 이온 교환량,  $V$ 는 반응용액의 부피( $\ell$ ),  $Ic(\text{mg/l})$ 는  $Pb^{2+}$  이온의 초기농도,  $Rc(\text{mg/l})$ 는 평형 이온 교환 후의  $Pb^{2+}$  이온의 잔류농도, 그리고  $W$ 는 HAp의 첨가량(g)을 나타낸다. 초기농도( $Ic$ )가 증가할수록 등온 이온 교환에 의하여 단위 HAp당 평형 이온 교환량( $Ec$ )은 증가하지만 잔류농도( $Rc$ )도 증가하여 제거율은 감소하는 경향을 나타낸다.

Table 2. Equilibrium ion exchange amount of  $Pb^{2+}$  ion per unit HAp at different initial concentration

Initial conc. of $Pb^{2+}$ , $Ic$ (mg/l)	$Ec$ (mg/g)	$Rc$ (mg/l)	Removal ratio(%)
50	9.99	0.04	99.9
100	19.99	0.06	99.9
150	29.83	0.84	99.4
200	36.58	17.1	91.5
250	38.84	55.8	77.7
300	39.08	104.6	65.1
350	42.02	139.9	60.0
400	44.84	175.8	56.1
500	45.22	273.9	45.5

Fig. 8은 0.5g의 HAp에 대하여  $Pb^{2+}$  이온의 초기농도를 50ppm에서 500ppm까지 증가시켜 평형 이온 교환에 도달할 때까지 24시간 동안 반응시킨 다음 각각의 초기농도와 평형 이온 교환량과의 관계를 나타낸 이온 교환

등온선이다. 초기농도가 증가함에 따라 이온 교환량이 증가함으로써 등온 이온 교환 반응이 일어났음을 알 수 있다. 또한 초기농도가 300ppm일 때 거의 1차 평형에 도달하였다가 초기농도를 500ppm까지 증가시킴으로써 2차 평형 이온 교환이 일어나는 현상을 나타내었으며 이는  $Pb^{2+}$  이온의 농도가 낮을 때에는 HAp 입자표면에서 이온 교환반응이 일어나지만 농도가 증가함에 따라 격자 내부에 있는 Ca와의 반응이 일어나는 것으로 판단된다. 또한 평형에 도달 후 단위 HAp당  $Pb^{2+}$  이온의 최대 이온 교환량은 약 45mg/g이었다.

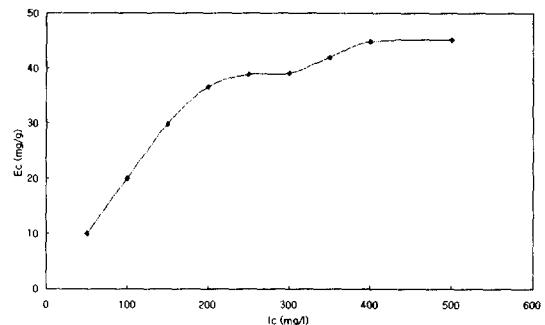


Fig. 8. Ion exchange isotherms of  $Pb^{2+}$  ion for 0.5g of HAp.

Fig. 9는  $Pb^{2+}$  이온의 초기농도가 500ppm일 때 이온 교환반응 전·후의 HAp를 분석한 EDS 스펙트럼을 나타낸 것으로 이온 교환된  $Pb^{2+}$  이온은 단위 HAp 당 4.5%(wt/wt)였다.  $Pb^{2+}$  이온과의 반응 전에는 HAp의 구성 원소인 P와 Ca 외에 불순물로 Mg, Al, Si, 그리고 Fe 등이 포함되어 있으나 이온 교환반응 후 X-ray 특성 X선  $Pb L_{\alpha}$ 선의 봉우리가 검출됨으로써 화학양론 조성의 HAp일 경우 이온 교환된  $Pb^{2+}$  이온의 량을  $\chi$ 로 표기할 때  $Ca_{(10-\chi)}Pb_{\chi}(PO_4)_6(OH)_2$ 로 나타낼 수 있다.

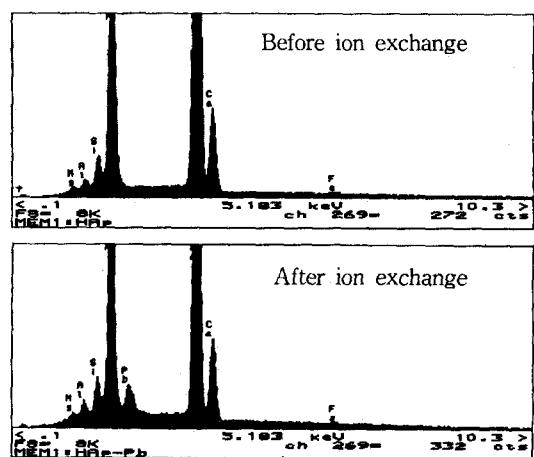


Fig. 9. EDS spectrum of HAp before and after 500  $\mu\text{g/g}$  of  $Pb^{2+}$  ion exchange for 24h at pH 2.5

## 4. 결 론

HAp에 의한 수용액 중의 중금속 이온의 제거 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수용액 중의 중금속 이온의 제거는 HAp의 격자 이온인  $\text{Ca}^{2+}$ 와의 이온 교환반응에 의한 것으로 판단된다.
2. 강산성 영역에서도  $\text{Pb}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 는 가장 높은 제거율을 나타내었으며, 제거율은  $\text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$  순으로 높게 나타났다.
3.  $\text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ , 그리고  $\text{Mn}^{2+}$ 은 pH 6에서 수산화물 침전이 발생하였으며  $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ , 및  $\text{Cr}^{6+}$  이온 등은 pH 6에서는 수산화물 침전으로 인한 영향은 없었으며 특히  $\text{Cr}^{6+}$  이온은 pH 8.85에서도 제거되지 않았다.
4. 단위 HAp당  $\text{Pb}^{2+}$  이온의 최대 평형 이온 교환량은 약 45mg/g이었다.
5. 반도체 제조공정의 폐슬러지를 재활용한 HAp가 대부분의 중금속 이온과 이온 교환반응함으로써 환경 친화성 재료로 수처리 공정에 적용 가능할 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

- 1) Internet <http://mineral.gallerie.com/minerals/phosphat/apatite.htm>

- 2) 오영제, 정형진, 장감용, *요업기술*, 1995, 10(5), 428-436.
- 3) T. Saito, K. Hashimoto and Y. Toda, *Color Materials*, 1997, 70(1), 26-34.
- 4) S. Shimabayashi, C. Tamura and M. Nakagaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 1981, 29(8), 2116-2122.
- 5) L. C. Bell, A. M. Posner and J. P. Quirk, *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, 42(2), 250.
- 6) S. Suzuki, T. Fuzita, T. Maruyama and M. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76(6), 1638-1640.
- 7) T. Suzuki and M. Miyake, *Ceramics*, 1992, 27(5), 406-410.
- 8) K. Sugiyama, M. Miyake and T. Suzuki, *Gypsum & Lime*, 1992, 236, 3-11.
- 9) 반도체(공정 및 측정), Electronic Sources Int'l Inc.
- 10) 환경부, 1997, 우리나라의 음용수 관리기준, 먹는 물 수질오염공정시험법.
- 11) B. Venkataramani, K. S. Venkateswarlu and Shankar, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, 67(2), 187-94.