

강전택<sup>1</sup>, 정기호, 신학기<sup>1</sup>부산대학교 화학과, <sup>1</sup>경남정보대학 공업화학과

## 1. 서론

Apatite는  $M_{10}(ZO_4)_X_2$ 을 기본조성으로 하는 육방정계에 속하는 화합물군의 광물명으로 매우 복잡한 결정광물군을 의미하기 때문에 그리스어의 (ἀπαται)에서 유래된 것으로 “to deceive”라는 뜻을 나타낸다. 그 주요 성분은 인산 칼슘으로 fluorine, chlorine 또는 hydroxyl group등 X 위치의 음이온 종류에 따라 크게 3가지 다른 광물이 있다. 특히 인광석의 주요 광물인 Fluorapatite(FAp)와 인체내 단백질, 다당류등의 유기물과 인산칼슘을 주체로한 무기물질로부터 생성되는 치아, 뼈등 경조직(Hard Tissue)의 주성분인 Hydroxyapatite(이하 HAp로 표기함)가 대표적이다.

Apatite는 비화학양론성이라고 하는 성질이 있으며 화학양론조성  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  ; Ca/P 몰비 = 1.67]에서 벗어나 있어도 구조적으로 apatite형 결정구조를 가질 수 있다. HAp 합성법으로 가장 많이 이용되고 있는 습식법중에서 침전법은 Ca/P 몰비가 1.67이하인 비화학양론 조성으로 되기 쉬우며 조직의 유연성을 이용하여 이온교환제, 흡착제, 촉매 등 공업재료분야에 적용가능성이 있다.

본 연구에서는 반도체 재료로 사용되는 silicone wafer 제조시 습식 etching 공정에서 발생한 폐산을 침전법에 의하여 수산화칼슘으로 중화시킨 폐슬러지를 재활용하여 결정성 HAp를 합성함으로써 생물학적으로 독성이 없으면서 수중의 중금속이온을 제거할 수 있는 환경친화성 재료의 적용가능성을 검토하고자 한다.

## 2. 재료 및 실험방법

본 연구에 사용한 재료는 반도체 제조시 etching 공정에서 발생한 폐산을 침전법에 의하여 수산화칼슘으로 중화시킨 슬러지를 소결가공하여 사용하였다. 이 슬러지를 120℃의 건조기에서 1차 건조한 후 900℃의 전기로에서 30분 동안 소결하여 습식볼밀로 평균 입도가 4 μm가 되도록 분쇄하여 사용하였다.

양이온 표준물질중 Pb, Zn 그리고 Fe는 nitrate염, Cd, Cu, Mn 그리고 Al은 chloride 염, Cr은  $K_2Cr_2O_7$  1000 ppm 저장용액(Junsei)각각을 시험조건에 따라 회석하여 사용하였다.

pH 조절을 위하여 1N-NaOH, 1N-HCl 및 pH meter(ORION, 520A)를 사용하였다. 시료는 10 ppm의 양이온 표준물질 100 ml에 일정량의 HAp를 넣고 진탕기(200회/min)에서 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간 동안 흡착시켰으며 반응 후 시료는 0.25 μm membrane filter로 즉시 여과하여 Inductively Coupled Plasma(GBC, Integra XMT)로 잔류농도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

폐슬러지를 이용하여 결정성 HAp를 합성한 후 반응시간, 표준용액이 농도, 흡착제의 양, 그리고 pH변화에 따라 흡착율을 비교 분석하였다.

첫째, 반응시간에 따른 양이온 흡착율 비교(Table 1참조)에서 10 ppm의 수용액에 0.5g의 HAp를 첨가한 경우 Fe와 Pb가 흡착율이 가장 높고 Cu>Zn>Al>Cd>Mn>Cr<sup>+6</sup> 순으로 높게 나타났으며 특히 Cr<sup>+6</sup>은 4시간 경과후에도 거의 흡착되지 않는 것으로 나타났다. 그리고 Al의 경우 2시간 까지 잔류농도가 증가하였다가 감소하는 것은 흡착제중의 불순물로 포함되어 있던 알루미늄성분이 일부 용해하였다가 다시 흡착하는 것으로 판단된다.

둘째, 표준용액의 농도변화에 따른 흡착율은 반응시간에 따른 흡착시험에서 가장 흡착율이 높고 우리나라의 음용수 관리기준에서 건강상 유해영향 무기물질로 분류되어 있는 Pb를 선택하였으며 표준용액의 농도를 10~50 ppm으로 하여 0.5 g의 HAp를 첨가한 다음 1시간 동안 반응시킨 후의 잔류농도를 측정(Table 2참조)하였으며 동시에 pH 변화에 의한 영향을 고찰하였다.

Pb의 초기농도가 증가할수록 흡착율은 감소되었으나 단위 HAp당 흡착량은 증가하였으며 강산성 영역에서 0.5 범위내의 pH 변화에서도 흡착율은 큰 차이를 나타내었다.

셋째, 흡착제 양의 증가에 따른 흡착율(Table 3참조)은 흡착제 양의 증가에 비하여 현저하게 증가되었다. 마지막으로, pH 변화에 따른 흡착율 비교 (Table 4참조)에서 Fe와 Pb는 강산성 영역에서도 흡착율이 가장 높게 나타났으며 다른 금속이온의 흡착율은 pH에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다. 또한 Cr<sup>+6</sup>의 경우 알칼리 pH 영역에서도 거의 제거되지 않는 것으로 나타났다.

### 4. 요약

HAp에 의한 수중의 중금속 이온의 흡착시험결과 강산성 pH 영역에서도 Fe와 Pb는 강한 흡착능을 나타내었으며 Cr<sup>+6</sup> 이온을 제외한 나머지 이온에 대해서도 일부 흡착능을 나타냄으로써 폐슬러지를 이용한 HAp가 수처리 공정에 적용 가능할 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

Yasushi Takeuchi, 1994, Chemical Eng. 39(7), 578-82.

S.Shimabayashi, C.Tamura, and M.Nakagaki, 1981, Chem. Pharm. Bull. 29(8), 2116-2122.

S.Suzuki, T.Fuzita, T.Maruyama and M.Takahashi, 1993, J.Am.Ceram.Soc. 76(6), 1638-40.

T.Suzuki and M.Miyake, 1992, Ceramics, 27(5), 406-410.

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

Element	Reaction time(hr)	Residual conc.( $\mu\text{g/g}$ )	Adsorbed ratio(%)
Cd	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
Cu	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
Mn	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
Zn	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
Fe	0.5	ND*	100.0
	1.0	ND	100.0
	2.0	ND	100.0
	3.0	ND	100.0
	4.0	ND	100.0
Pb	0.5	0.04	99.6
	1.0	ND	100.0
	2.0	ND	100.0
	3.0	ND	100.0
	4.0	ND	100.0
Al	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
Cr <sup>+b</sup>	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

\* ND ; Non-Detectable

Table 2. Residual concentrations of  $Pb^{2+}$  ion for 1 hr reaction time at different initial concentration and pH change for 0.5 g of HAp.

Initial concentration of Pb(ppm)	Results			
	pH	Residual conc. ( $\mu\text{g/g}$ )	pH	Residual conc. ( $\mu\text{g/g}$ )
10.0	2.15	0.86	2.48	Non-detectable
20.0	2.10	1.14	2.42	0.68
30.0	2.11	4.44	2.32	1.43
40.0	2.03	6.85	2.31	1.97
50.0	2.02	9.09	2.46	6.22

Table 3. Residual concentrations  $Pb^{2+}$  ion as a function of the amount of HAp at pH 2.0.

Amount of HAp(g)	Residual conc. ( $\mu\text{g/g}$ )	Adsorbed ratio(%)
0.1	8.34	16.6
0.2	3.45	65.6
0.3	1.38	86.2
0.4	0.64	93.6
0.5	0.39	96.1

Table 4. Residual concentrations of various cations as a function of the pH changes for 0.5 g of HAp.

Element	pH	Residual conc. ( $\mu\text{g/g}$ )	Element	pH	Residual conc. ( $\mu\text{g/g}$ )
Cd	2.39	6.48	Fe	2.23	1.15
	4.64	5.69		3.76	0.05
	6.08	3.16		5.13	0.01
	8.08	0.04		8.36	ND
Cu	2.42	6.00	Pb	2.32	0.27
	4.38	4.27		4.12	0.07
	5.08	0.75		5.80	ND
	8.29	0.01		8.66	ND
Mn	2.49	8.87	Al	2.43	25.3
	4.24	8.19		3.99	17.3
	6.34	6.87		5.52	2.03
	7.86	1.77		7.29	0.32
Zn	2.38	6.70	Cr <sup>tb</sup>	2.46	9.95
	4.93	4.03		5.34	9.68
	6.12	0.88		5.78	9.35
	8.12	0.02		8.85	9.35