

## 초미립 Hydroxy Apatite 의 중금속 흡착에 관한 연구

안영필 · 김복희\* · 황재석\*\* · 신건철\*\*\*

한양대학교 무기 재료공학과

\*전북대학교 재료공학과

\*\*신흥전문대 환경관리과

\*\*\*강원대학교 재료공학과

(1989년 3월 13일 접수)

---

### A Study on Heavy Metal Adsorption of the Submicron HAP

Yong-Pil Ahn, Bok-Hee, Jai-Suk Hwang and Kun-Chul Shin

Dept. of Inorg, Mats Eng., Hanyang Univ.

\*Dept. of Mats. Eng., Chonbuk National Univ.

\*\*Dept. of Env. Manag., Shin Heung Junior College

\*\*\*Dept. of Mats Eng., Kangwon National Univ.

(Received March 13, 1989)

### 요 약

초미립 Hydroxy Apatite 를 습식으로 별도의 열처리 과정없이 합성하고, 합성된 분말의 중금속 흡착에 대해 연구하였다.

CaCO<sub>3</sub>를 1000°C까지 가열한 후 water-quenching 하여 Ca(OH)<sub>2</sub> 용액을 만들고 이 용액에 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 가하여 초미립 Hydroxy Apatite 를 합성하였다.

얻어진 분말은 XRD 분석결과 Hydroxy Apatite 결정구조이었고, 평균 입경은 0.25μm이며 구형이었다. 이렇게 얻어진 Hydroxy apatite 의 중금속 흡착능은 약 5ppm 의 중금속 농도를 갖는 인공폐수 1 l 당 1.0g 정도로 충분하였고, 특히 pH7~9 사이에서 2시간 반응시킬 때 가장 효율적으로 흡착이 일어난다.

### ABSTRACT

Preparation and heavy metal ion adsorption of submicron hydroxy apatite were studied in this experiment.

Submicron HAP was synthesized with Ca(OH)<sub>2</sub> solution and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · Ca(OH)<sub>2</sub> solution was made from water-quenching of CaCO<sub>3</sub> heated at 1,000°C and 20% -H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was dropped into this Ca(OH)<sub>2</sub> solution heated at 80°C.

XRD pattern of prepared powder showed HAP crystal. The average particle size and shape of HAP were 0.25μm and sphere type. As a adsorbent, 1.0g of the prepared HAP powder in 1 liter of artificial 5ppm heavy metal waste water was sufficient, and more effective at pH7-9.

1. 서 론

현재 산업의 발달과 더불어 유독성 중금속 이온의 배출이 늘게되고 이러한 중금속 배출로 인해 하천 등의 자연 환경이 크게 오염되게 되었다.

Hydroxy apatite는 Hexane 과 Portein 의 분리제, 형광재료, 칼슘보강제 특히 생체재료로<sup>1-3)</sup> 사용 돼오고 있으며 합성방법으로는 고상반응, 수열반응, 가수분해반응 등의 여러가지 합성 방법이<sup>4-6)</sup> 있다. 그중 본 연구에서는  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 출발물질로 하고 습식직접 합성법을 이용하여 Hydroxy apatite(이하 HAP로 약정)를 합성하고, 이렇게 합성된 초미립 HAP 분말로 흡착가능성을 알아 보기 위하여 Cd, Cr, Pb, Fe, Zn, Mn 등의 중금속에 대하여 처리시간, 흡착제의 양 그리고 pH 등의 변화에 따라 흡착능을 조사, 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. HAP의 합성

출발원료로 시약1급의  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 사용하였고, Fig.1과 같은 장치를 사용하여 HAP를 합성하였다.

먼저  $\text{CaCO}_3$ 를 1000°C로 가열, 하소시키고 이를 중류수에 quenching 시켜  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  현탁액을 제조하였다. 이 현

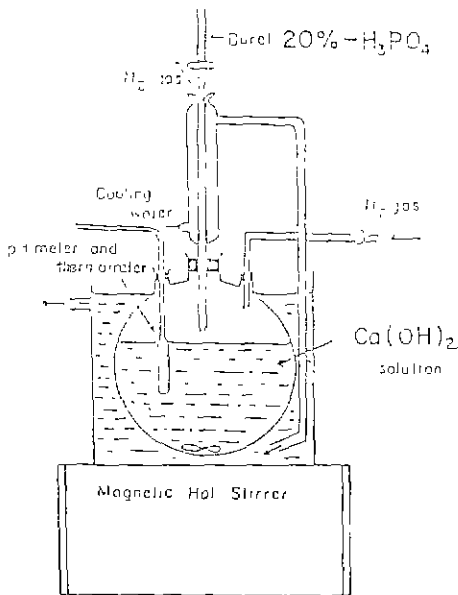


Fig. 1. Apparatus of HAP-powder preparation.

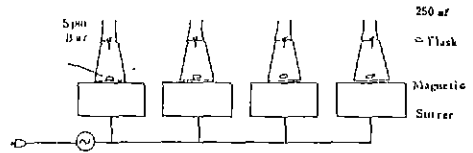


Fig. 2. Schematic diagram for adsorption test.

탁액을 자력식 가열교반기 위에서 80°C로 가열 교반시키면서 20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 적가하여 pH8에서 한시간 반응시켜 HAP를 합성하였다.

2.2. HAP 분말의 평가

합성된 HAP 분말에 대하여 화학분석, X-선회절분석, 평균입경 및 입도분포를 측정하고 분말 형상 및 크기를 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

2.3. HAP의 중금속 흡착

각 중금속 이온에 대하여 흡착능을 조사하고자 각 중금속 이온에 대한 약 5ppm의 인공폐수를 만들고 다음과 같이 조사하였다.

- 즉, a) 시간별(1, 2, 4hr)
- b) 흡착제 양 별(1, 2, 4배)
- c) pH 별(3, 5, 7, 9, 11)

로 factor를 정하고, Fig.2와 같이 자력식교반기 위에서, 삼각플라스크에 폐수와 HAP 분말을 넣고 교반에 의해 처리를 행하였다. 원폐수와 처리된 폐수는 모두 Varian社 Spectra AA 30/40 System에 의하여 정량분석을 했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HAP 분말 특성

3.1.1. X-선 회절분석

얻어진 HAP 분말의 X-선 회절분석 결과는 Fig.3과 같다. 이 그림에서 보던 전형적인 HAP의 회절 pattern

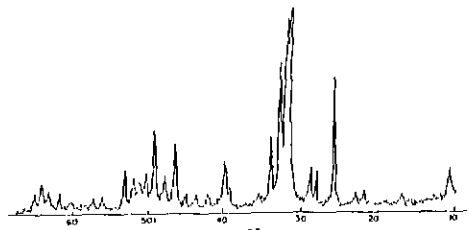


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of prepared HAP.

**Table 1.** Chemical Composition of Precipitates Hydroxy Apatite.

Comp.	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig. loss
W (%)	54.75	41.50	0.32	0.22	0.21	0.01	0.03	0.02	0.02	2.92

분포 측정시 입도분포가 넓게 나타난 이유의 하나라고 생각된다.

을 보여 주고 있으며 결정상도 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.

3.1.2. 화학분석

합성된 HAP 분말의 화학조성은 Table 1과 같다.

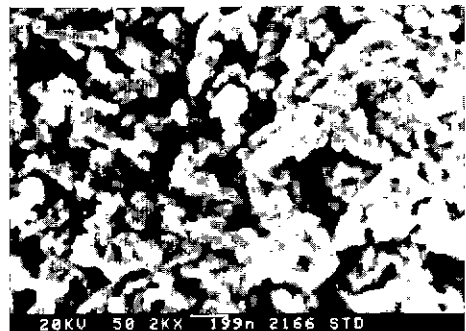
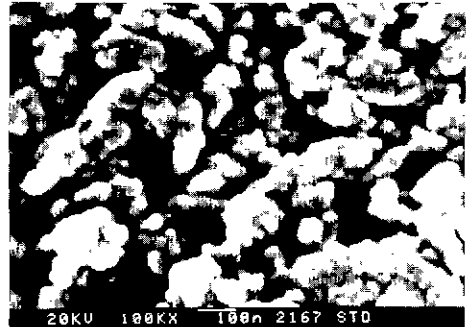
이상의 화학조성은 거의 이론치에 가까운 HAP 조성을 보이고 있으며 거기에 약간의 불순물을 함유하고 있음을 알 수 있었다.

3.1.3. HAP 분말의 입도분포

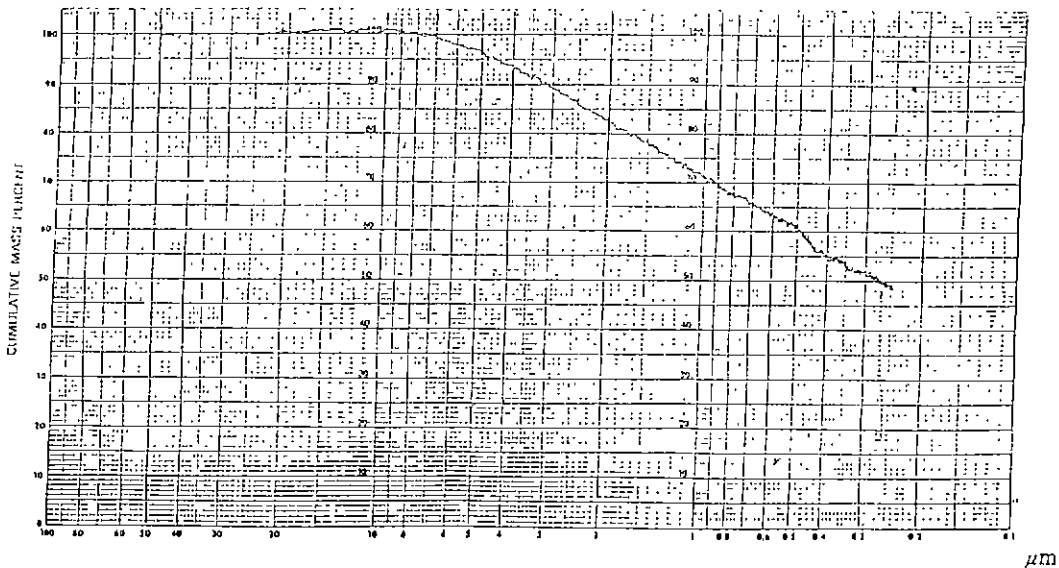
합성된 HAP 분말의 입도분포는 Fig. 4에 나타나 있다. 이 그림에서 보면 대체로 7 $\mu$ m 이하이고 대다수가 Submicron 입을 나타내주고 있다.

3.1.4. 주사현미경 관찰

Fig. 5는 합성된 HAP 분말의 SEM 사진으로써 이 그림에서 보면 앞의 입도분포에서 나타난 것과 같이 Submicron 입자로 이루어져 있고 BET 측정결과 그 평균 입경이 대체로 0.25 $\mu$ m 이었다. 또 입자의 모양은 구형이며 여러개 썩 응집되어 있음도 알 수 있다. 이것이 입도



**Fig. 5.** Scanning Electron Microscopic photos of prepared powder.



**Fig. 4.** Particle size distribution of prepared HAP cumulative mass percent.

Table 2. A Sample Survey of Cd<sup>2+</sup> Adsorption.

sample No	initial sample (ppm)	treated sample (ppm)	adsorption (%)
5	3.888	0.488	0
5-1	0.098	0.010	97.5
5-2	0.032	0.003	99.2
5-4	0.015	0.001	99.6
5-2-1	0.032	0.003	99.2
5-2-2	0.010	0.001	99.7
5-2-4	0.014	0.001	99.6
5-2-3	0.490	0.050	83.4
5-2-5	0.011	0.001	99.7
5-2-7	0.001	0.000	99.9
5-2-9	0.043	0.006	98.9
5-2-11	0.087	0.011	97.7

3.2. 중금속 흡착

Table 2는 여러 중금속 중 sample ion으로 Cd<sup>2+</sup> 이온 흡착에 대해서 실험한 정량분석 결과이다. Standard Solution의 보정곡선으로 부터 Cd<sup>2+</sup> 이온인공폐수 중에 Cd<sup>2+</sup> 이온의 농도가 3.888ppm임을 알았다. 이 인공폐수에 흡착시간, 흡착제의 양 그리고 pH를 변화시켜 처리하여 보았다. 먼저 1시간 교반시킨 5-1과 2시간 교반시킨 5-2 그리고 4시간 교반시킨 5-4의 흡착능을 조사해 보았다. 또 흡착제의 배율에서도 흡착제 1.0g/l의 농도로 2시간 교반시킨 것(5-2-1)을 Standard로 하여 2.0g/l의 5-2-2와 4.0g/l의 5-2-4의 농도에서 흡착능을 조사해 보았다. 이러한 실험결과 반응시간에서는 2시간이 적당하고 흡착제의 농도는 1.0g/l가 적합함을 알았으므로 이러한 조건으로 pH 변화에 따라 5-2-3(pH3), 5-2-5(pH5), 5-2-7(pH7), 5-2-9(pH9), 5-2-11(pH11)에서 흡착능을 조사하였으며 다른 중금속에 대해서도 모두 이와 같은 방식으로 조사를 하였다.

3.2.1. 처리시간에 따른 중금속 흡착률

흡착제 HAP를 1.0g/l의 비율로 인공폐수에 넣고 시간에 따라 교반시킨 결과 Fig.6에서 보는 바와 같이 각종 중금속 ion의 흡착능은 전반적으로 90% 이상을 보였다. 여기서 한시간과 두시간 사이에는 모두, 시간에 따라 약간씩 증가되나 두시간 이후에는 흡착능의 변화가 거의 없었다 그러므로 이후의 실험에서는 교반시간을 2시간으로 고정시켰다.

3.2.2. 흡착제의 농도에 따른 흡착률 변화

Fig.7에서 보는 바와 같이 흡착가제의 양은 1.0g/l의

ion hr	Cd	Cr	Fe	Pb	Zn
1	97.5(%)	98.0(%)	99.3(%)	96.9(%)	91.4(%)
2	99.2(%)	98.8(%)	99.7(%)	98.8(%)	93.9(%)
4	99.6(%)	99.4(%)	99.5(%)	99.2(%)	95.9(%)

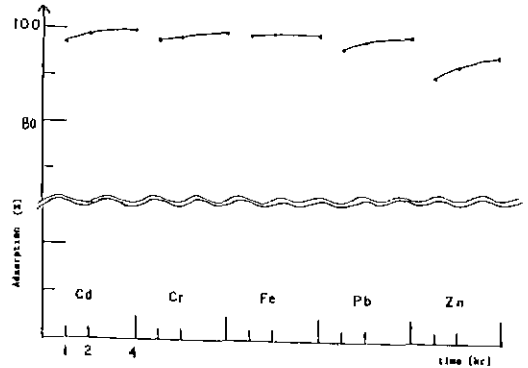


Fig.6. Adsorption rate on various ions as a function of time.

ion times	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
1	99.2(%)	98.8(%)	99.7(%)	76.9(%)	98.8(%)	93.9(%)
2	99.7(%)	98.8(%)	99.6(%)	88.4(%)	99.5(%)	98.6(%)
4	99.6(%)	98.9(%)	99.9(%)	93.2(%)	98.5(%)	98.6(%)

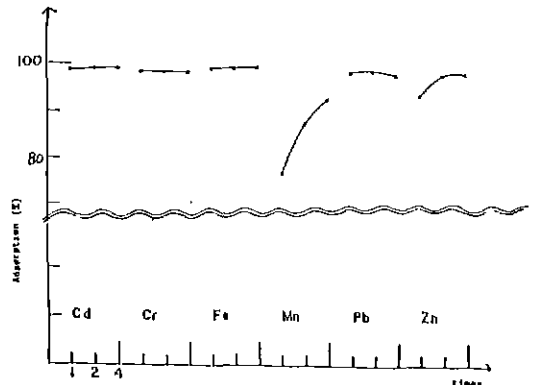


Fig.7. Adsorption rate on various ions as a function of adsorbent.

비율로써 2시간을 기준으로 하여 흡착제의 양을 2배, 4배의 순으로 증가시켜 보았다. 이들 중금속 ion들 중 Mn<sup>2+</sup> 이온만 제외하고 나머지 중금속 ion들은 흡착에 차이가 없다. 그러므로 이후의 실험에서는 흡착제의 농도를 1.0g/l로 정했다.

또 Cd의 경우 Freundlich 식

$$q = \frac{x}{m} = K_F C^{\frac{1}{n}}$$

여기서 q=흡착제 단위질량당 흡착된 피흡착제의 양 (mg/l)

x=흡착된 양 (mg/l)

m=흡착제의 양 (mg/l)

c=용액속에 남아있는 중금속의 농도(mg/l)

$K_F, \frac{1}{n}$  = 실험적 상수

흡착지수<sup>10,11)</sup> 즉 1/n을 구하다 보면, 1.0g/l의 비율로 2시간 반응시켰을 때 인공폐수중의 중금속이온의 농도는 0.032ppm이고, 2.0g/l의 비율로 흡착제를 넣었을 때 인공폐수의 중금속이온의 농도는 0.010이므로 위 Freundlich 식에 대입하면  $q=0.02948C^{0.591}$ 이 되고 이때의  $K_F$ 와 1/n은 0.02948과 0.591이 된다.

따라서 흡착이 잘 일어나는 부분에서의 값인<sup>12)</sup> 0.1~0.5이내의 범위에 정확히 일치하지는 않지만, 본 연구에서 합성한 HAP가 폐수중의 Cd<sup>2+</sup>이온을 어느 정도 쉽게 흡착할 수 있음을 알 수 있다.

3.2.3. pH 변화에 따른 흡착능

흡착이 pH에 의해서도 변화되므로 이러한 pH 변화에 따른 흡착능을 알아보기 위하여 흡착제의 농도를 1.0g/l로 하고 반응시간을 2시간으로 고정시킨 후, N/10-HCl과 N/10-NaOH로 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 하여 흡

착률을 조사해 보았으며 이때, 알칼리화 하기 위해 N/10-NaOH를 가하고는 침전물(MOH)을 glass filter와 GF/C 여과지를 이용하여 여과한 후 다시 농도를 측정하여 이것을 처음 농도로 하고 실험했다 그 결과가 Fig.8에 나타나 있다. 이 그림에서 살펴보면 pH가 3~5사이에서 흡착능이 증가하고 pH가 7~9사이에서 가장 큰 흡착능을 보였으며 다시 알칼리 쪽으로 갈수록 흡착능이 떨어져 가는 현상을 볼 수 있었다. 이것은 pH가 낮으면 즉 산성에서는 중금속 이온이 이온화 하려는 힘이 흡착하려는 힘보다 월등히 커서 흡착능이 떨어지며 또 알칼리성 상태에서는 알칼리성의 -OH기와 반응한 MOH를 제거한 후에 실험했기 때문에 실질적인 중금속이온의 농도가 저하되어 상대적으로 흡착능이 떨어질 수 밖에 없으리라 사료된다. 그러므로 중금속이온의 흡착은 pH가 중성일 때 혹은 약간 알칼리 쪽으로 치우칠 때가 가장 잘 이루어짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

미세한 HAP 분말을 습식으로 별도의 열처리 없이 합성하고 이 분말의 흡착능을 조사, 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시약급 원료 CaCO<sub>3</sub>를 1000°C에서 가열후 급냉하여 Ca(OH)<sub>2</sub>현탁액을 제조하고, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하여 pH8, 그리고 80°C의 온도에서 습식으로 약 한시간 반응시켜 별도의 열처리 과정을 거치지 않고 HAP를 직접 합성할 수 있었다.

2) 합성된 HAP의 평균입경은 0.25µm로써 매우 미세하였고 분말형태는 구형이었으며 입도의 분포가 broad 하였다.

3) HAP의 특성 중의 하나인 중금속 흡착능은 1시간 이후에선 반응시간에 큰 영향이 없었으며, Cd<sup>2+</sup>의 경우 Freundlich 형의 흡착지수(1/n)는 0.591이었다.

4) Mn<sup>++</sup>을 제외한 다른 중금속 이온들에서는 인공폐수의 농도가 5ppm일 때 1.0g/l의 합성된 HAP 흡착제를 넣을 때 효과적으로 흡착되었다.

5) pH7~9사이에서 가장 왕성한 흡착이 일어났다.

ion pH	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
3	83.4(%)	94.1(%)	99.0(%)	63.0(%)	98.5(%)	70.1(%)
5	99.7(%)	96.5(%)	99.9(%)	76.3(%)	96.5(%)	96.8(%)
7	99.9(%)	98.6(%)	98.2(%)	86.5(%)	99.9(%)	98.2(%)
9	98.9(%)	99.6(%)	96.6(%)	99.8(%)	99.7(%)	99.8(%)
11	97.7(%)	97.5(%)	95.3(%)	93.9(%)	93.7(%)	97.0(%)

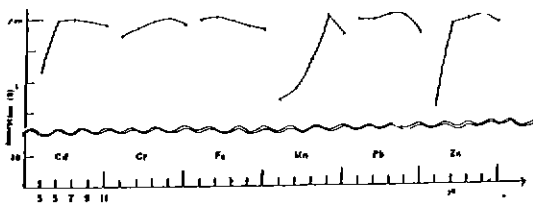


Fig.8. Adsorption rate on various ions as a function of pH.

REFERENCE

1. 加 一男·青木秀希, “生體とセラミックス, セラミ

- ックス, 15 (6), p.418 (1980).
2. 青木秀希 · 加藤一男, “生體材料として アパタイト”, *セラミックス*, 10 (7) p.469 (1975).
  3. 門間英毅, “生體材料 Apatite”, 제1회 한일 뉴세라믹 세미나집 p.260 (1984).
  4. B.O. Fowler, “Infrared Studies of Apatite”, *Inorg. Chem.*, 13 (1) p.207 (1974).
  5. M. Akao, H. Aoki and K. Kato, “Mechanical Properties of Sintered Hydroxy Apatite for Prosthetic Applications”, *J. Mater. Sci.*, 16 (13) p.809 (1981).
  6. 金澤孝文 · 梅垣高土 · 門間英毅, “新材料としてのアパタイトの科學”, *セラミックス* 10 (7) p.461 (1975).
  7. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, and R.H. Doremus, “Hydroxy Apatite Synthesis and Characterization in Deuse Polycrystalline Form”, *J. Mater. Sci.*, 11 (11) p.2027 (1976).
  8. Hideki MONMA and Takafumi KANAZAWA, “Wetprocess Fomation of Nonstoichiometric Hydroxyapatite From Tricalcium Phosphate”, *窯業協會誌* 86 (2) p.73 (1978).
  9. 하조용, 정형진, “인공치아용 수산화인산칼슘 요업체의 제조”, *요업학회지*, 20 (1) p.55 (1983).
  10. E.D., Schroeder *Water and Wasterwater Treatment*, p.53 McGraw-Hill (1977).
  11. 민달기, “페타이어와 분말 활성탄을 이용한 Cd(II)와 Zn(II)의 제거에 관한 실험적 연구” 연세대학교 석사논문 p.18 (1985).
  12. 井出哲夫, *水處理工學* p.383 技報黨 (1978).