

## 반도체 제조공정의 폐수슬러지로 합성된 Hydroxyapatite를 이용한 인산이온의 흡착

강 전 택 · 정 기 호 · 신 학 기\*  
부산대학교 화학과 · 경남정보대학 식품화학부  
(2000년 10월 20일 접수; 2002년 3월 12일 채택)

### The Adsorption of Phosphate Ion Using Hydroxyapatite synthesized by Wastewater Sludge of Semiconductor Fabrication Process

Jeon-Taek Kang, Gi-Ho Jeong and Hack-Gi Shin\*  
Dept. of Chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea  
\*Division of Food-Chemical Engineering, Kyungnam College of Information & Technology,  
Busan 617-701, Korea  
(Manuscript received 20 October, 2000; accepted 12 March, 2002)

The hydroxyapatite(HAp) for the present study was prepared with the wastewater sludge from semiconductor fabrication process and it was crystallized in an electric furnace for 30 min at 900°C. The adsorption characteristics of HAp for phosphate ion in aqueous solution has been investigated. The adsorbed ratio of phosphate ion for HAp were investigated according to the reaction time, amount of HAp, concentration of standard solution, pH of solution, and influence of concemitant ions. The amount of adsorbed phosphate ion decreased with the increase of pH due to the mutual electrostatic repulsion between adsorbed phosphate ions and competitive adsorption between phosphate ion and OH<sup>-</sup> ion in aqueous solution. The maxium amount of the adsorption equilibrium for phosphate ion was about 24 mg/g of HAp. The HAp would likely to be a possible adsorbent for the removal of phosphate ion in the waste water.

Key words: hydroxyapatite, adsorption, phosphate ion

#### 1. 서 론

과학기술의 발달과 더불어 첨단산업의 꽃이라 불리고 있는 반도체 산업은 국가 경쟁력면에서 중추적인 역할을 하고 있다. 우리나라의 반도체 산업<sup>1)</sup>은 수출주도형의 주요 국가 기간 산업으로 반도체 제조 공정에는 수많은 종류의 독성 가스 및 화공약품 및 다량의 용수가 사용되며 이로 인하여 폐수 및 폐기물이 다량 발생된다.

특히 반도체 재료로 사용되는 실리콘 웨이퍼는 단결정 실리콘을 기재로 여러 가지 공정을 거쳐서

생산되는데 이 때 박막을 식각(etching)하는 방법<sup>2)</sup>에는 화학적 반응에 의한 습식 식각과 플라즈마, 이온빔 밀링, 그리고 반응성 이온에 의한 건식 식각 방법이 있다. 화학적 반응에 의한 습식 식각공정에서는 질산, 인산, 불산 등의 무기산을 많이 사용하기 때문에 반도체 제조 공정의 유해물질 감소를 위한 기술적 대응방안으로서 습식보다는 건식방법이 요구되고 있다. 그러나 습식방법이 환경 및 식각 용기의 오염으로 인한 문제 등이 있으나 건식방법에 비하여 경제적이고 생산성이 높기 때문에 많이 사용되고 있는 실정이다.

특히 2차 식각 공정 중에서 생성되는 폐수에는 인산, 질산, 불산 등이 함유되어 있으므로 이들을 Ca(OH)<sub>2</sub>로 중화시키면 난용성인 비양론적인 아파타이트 결정이 생성됨으로 인하여 폐수 처리가 완료

Corresponding Author : Hack-Gi Shin, Div. of Food-Chemical Engineering, Kyungnam College of Information & Technology, Busan 617-701, Korea  
Phone : +82-51-320-1332  
E-mail : trois77@hanmail.net

된다.

이때 생성된 폐수 슬러지를 적당한 온도로 가열하면 증급속과 인을 흡착하는 성질이 우수한 양론적인 하이드록시 아파타이트를 얻을 수가 있다. 특히 하이드록시 아파타이트는 수중에서 유리된  $Ca^{2+}$ 와  $OH^-$ 가 인산이온과 반응하여 하이드록시 아파타이트를 형성한다. 이때 형성된 하이드록시 아파타이트가 기존으로 있는 하이드록시 아파타이트의 표면에 성장함으로써 인산이온의 농도가 줄어들게 된다. 인의 규제가 하수와 폐수에 적용되어 방류수 기준이 엄격해짐에 따라서<sup>34)</sup> 국내에서도 인의 제거에 대한 많은 연구<sup>5-7)</sup>가 되고 있으며, 특히 HAP를 이용하여 인을 제거하기 위하여 Nakagaki<sup>8,9)</sup> 등은 수용액 중의 HAP는 약산과 약염기 영역에서 완충작용을 나타내며 NaCl과 혼합한 NaOH 수용액으로부터  $OH^-$ 의 흡착은 Langmuir 등온흡착식에 따른다고 하였다. Loebenstein<sup>10)</sup>은 가역 및 비가역 과정에 의하여 Langmuir의 동역학을 근거로 용액으로부터 성분의 흡착을 연구하였는데, 동위원소 교환에 의하여 칼슘과 phosphate 이온과 같은 비방사능의 포화용액으로부터 미량의  $^{45}Ca$ 와  $^{32}P$ 의 제거에 해석인자(interpreter)로서 HAP를 응용하였다.

본 연구에서는 흡착제로 반도체 제조 공정의 폐수슬러지를 이용하여 제조한 결정성 HAP를 반응시간, HAP의 첨가량, 표준용액의 농도 변화, pH 변화, 그리고 공존 이온의 영향에 따른 인산이온의 흡착율을 비교하고 또한 등온흡착 특성을 고찰하므로써 도시 하·폐수에 함유되어 있는 인의 제거에 응용하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 HAP는 반도체 제조시 etching 공정에서 발생한 폐산을 수산화칼슘으로 중화시킨 슬러지를 가공하여 사용하였다. 소성 온도는 산업폐기물을 재활용하는 측면에서 경제성을 고려하여 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C에서 각각 소성한 후 FT-IR spectrometer(Nicolet, 710) 및 XRD(Liqaku, D/MAX 3B)로 분석하여 결정화가 일어나는 최적 온도를 선택하였다. 먼저 슬러지를 120 °C의 건조기에서 1차 건조한 다음 900 °C의 전기로에서 30분 동안 결정화하여 습식분말로 평균 입도가 4 μm가 되도록 분쇄하여 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

폐수슬러지의 조성 분석을 위하여 120 °C에서 건조한 후 elemental analyzer(Carlo Erba, EA-1108),

thermogravimetric analyzer(TA, 2950) & mass spectrometer(Balzers, Quadstar 422) 및 energy dispersive X-ray spectrometer(Link, QX-2000) 등의 기기를 사용하였다.

그리고 수용액 중의 인산이온 제거 실험에 사용한 음이온 표준물질( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ )은 1,000 ppm 용액(MERCK)을 실험조건에 따라 희석하여 사용하였으며, pH조절을 위하여 1N-NaOH, 1N-HCl 및 pH 미터(ORION, 520A)를 사용하였다.

시료는 10 ppm의 인산 이온 표준용액 100 ml에 일정량의 HAP를 넣고 진탕기(200 회/min)에서 10분 간격으로 40분 동안 흡착반응시켰으며, 음이온 혼합 표준용액에 대해서도 동일한 방법으로 흡착 거동을 고찰하였다. 또한 0.3 g의 HAP에 대하여 인산 이온 농도를 70 ppm부터 1,000 ppm까지 증가시켜 평형에 도달할 때까지 반응시켰다. 반응 후 시료는 0.25 μm membrane filter로 즉시 여과하여 ion chromatograph (Dionex, DX-100)로써 잔류농도를 분석하였다.

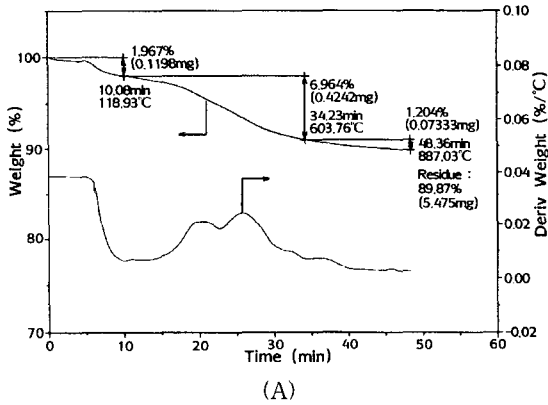
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 하이드록시 아파타이트의 물리 화학적 특성

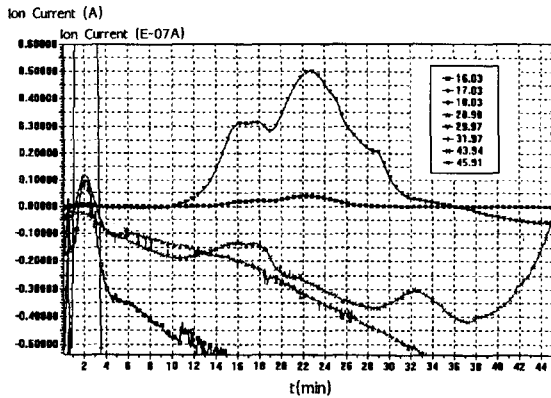
건조한 슬러지 중의 질산칼슘[ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ]의 함량을 예측하기 위하여 원소 분석한 결과 탄소 0.42%, 수소 0.24%, 질소 2.89%였으며, 이 결과를 이용하여 슬러지 중의 질산칼슘의 함량을 예측하면 약 24.4%가 된다.

Fig. 1은 TGA와 질량분석기를 조합하여 건조한 슬러지의 열분해 거동을 조사한 결과이다. 20 °C/min.로 900 °C까지 가열하여 얻은 TGA thermogram(A)의 결과를 보면 110 °C 부근에서 일어나는 중량감소는 수분의 증발에 의한 것이며, 110 °C-600 °C 사이에서 약 7% 중량감소가 일어났으며, 600 °C-900 °C 사이에서 약 1.2% 중량감소가 일어났다. TGA 결과를 1차 미분하여 얻은 DTG(Derivative Thermogravimetry) 곡선을 보면 TGA curve에서 급격하게 중량감소가 일어났던 온도인 20분과 30분 사이에서 2개의 봉우리가 나타나고 있다. 이 온도에서 중량감소는 HAP로 전환되는 과정에서 질산칼슘의 분해에 의한 결과이며 (B)는 이때 발생하는 가스의 종류를 정확하게 확인하기 위하여 TGA/Mass를 사용하여 발생하는 가스를 이온전류로 표시한 결과인데 질량 29.97과 질량 45.91는 각각 일산화질소와 이산화질소의 질량에 해당되므로 슬러지를 가열할 때 슬러지에 포함되어 있는 질산칼슘이 분해되어 일산화질소와 이산화질소가 발생함을 알 수가 있다. 그리

고 EDX에 의한 조성 분석결과 주성분인 칼슘과 인 외에 미량의 Mg, Al, Si, 및 Fe 성분들이 검출되었다.



(A)



(B)

Fig. 1. TGA thermogram(A) and ion current(B) of dried sludge

### 3.2. HAP에 의한 인산 이온의 흡착

#### 3.2.1. 반응시간과 HAP의 첨가량에 따른 흡착율

Fig. 2는 10 ppm의 인산 표준용액 100 ml에 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 및 0.8 g의 HAP를 각각 첨가하여 10~40분 동안 반응시킨 후에 인의 흡착율을 조사한 결과이다. 반응시간과 시료량이 증가함에 따라 흡착율은 증가하는 경향을 보여주고 있는데, 0.2 g의 경우 반응시간에 따른 흡착율은 거의 선형적으로 증가하였고 0.4g~0.8g을 첨가하였을 때 10분 만에 약 80% 이상의 흡착 반응이 일어났으며, 30분 후에는 0.4g, 0.6g, 0.8g을 첨가하였을 때 인의 흡착율은 각각 92.5%, 96.2%, 99.0%이었으며, 40분 후에는 각각 92.8%, 97.0%, 99.1%를 나타내고 있다.

HAP를 물에 용해시킬 때 Ca 농도는 일시적으로 높아지고, 이후는 서서히 감소하다가 Ca의 용출이 정지하는 특성이 있으므로<sup>11)</sup>, 인의 흡착도 칼슘의

용출과 동일한 경향을 보여준다. 따라서 본 연구에서 제조한 HAP에 의한 인의 흡착은 10분내에 80% 이상이 흡착되고, 30분~40분에 거의 완료됨을 알수가 있다.

#### 3.2.2. 표준용액의 농도 및 pH 변화에 따른 흡착율

Fig. 3는 인산 이온의 초기 농도를 10~50 ppm으로 한 100 ml의 용액에 0.8 g의 HAP를 첨가하고 Fig. 2의 결과를 이용하여 흡착반응이 거의 완료되는 시간(40분) 동안 반응시킨 후의 흡착율을 조사한 결과이다. 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 ppm 농도에서 흡착율은 각각 99.1%, 98.0%, 97.4%, 94.6%, 92.8%이며, 거의 선형적으로 변화하고 있다는 것을 알 수가 있다. 이 결과는 아파타이트가 물에 용해하여 칼슘과 OH-를 용출하고, 이어서 물중에 함유되

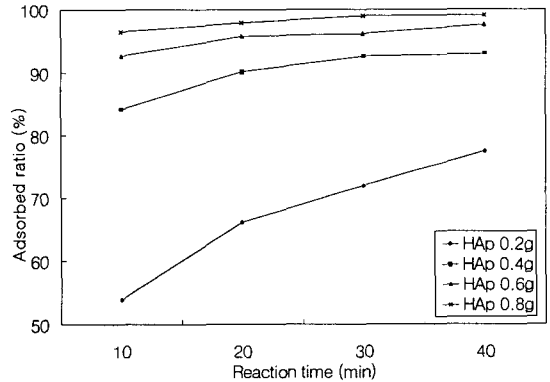


Fig. 2. Comparison of adsorption ratio as a function of reaction time and the amount of HAP added into 100 ml of 10 ppm phosphate standard solution.

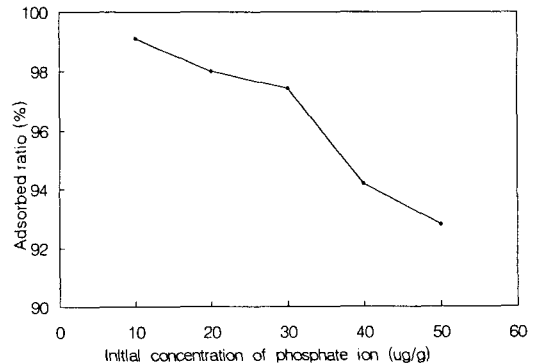
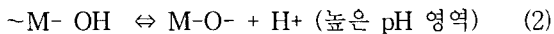
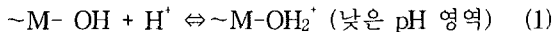


Fig. 3. Adsorption ratio of phosphate ion by HAP with initial phosphate concentrations. (HAP amount : 0.8g, reaction tome : 40 min.)

어 있는  $PO_4^{3-}$ 와 반응하여 아파타이트 결정으로 전환되면서 기존의 아파타이트 표면에 석출되어 인산 이온이 제거되는데, 0.8g 아파타이트를 사용하여 95% 이상의  $PO_4^{3-}$ 를 제거하기 위해서는 물중의 인산 이온의 함량이 30ppm 이하가 되어야 한다는 것을 알수가 있다.

Fig. 4는 pH 변화와 반응시간에 따른 HAP에 인산 이온의 흡착율의 변화를 조사한 결과이다. 10 ppm 표준용액 100 ml를 1 N NaOH로 pH를 7.3, 9.4 및 10.4로 조절한 후에 0.4 g의 HAP를 첨가하여 10~40분 동안 반응시켰다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 0.4 g의 HAP를 첨가하여 pH 7.3에서 10 분간 반응한 경우 84.2 %, pH 9.4에서는 66.0 %, pH 10.4에서는 59.3 %이고, 40분 후에는 각각 93.0 %, 85.1 %, 68.0%로 용액의 pH가 증가할수록 인산 이온의 흡착율이 감소되는 현상을 나타내고 있다. 그리고 pH 7.2, pH 9.4에서는 반응시간이 길어질수록 인산 이온의 흡착량이 선형적으로 증가하고 있지만, pH 10.4에서는 반응시간이 증가하여도 인산 이온의 흡착량은 크게 증가하지 않는다는 것을 알수가 있다.

일반적으로 재료의 미립자가 표면전하를 발생하게 되는 것은 미립자 계면에 존재하는 -OH group 때문이며 서스펜션의 수소이온 농도에 따라서 다음과 같은 Lewis acid-base 형의 계면반응이 일어나서 표면전하가 발생한다.



여기서  $\sim M$ 은 계면영역의 금속원자를 나타내며, 재료의 종류에 따라서 알짜 표면전하가 0이 되는 pH가 존재하게 되며 이것을 영전하점(Point of zero charge, PZC)이라 한다. 따라서 콜로이드계의 pH가 PZC보다 낮은 영역에서는 미립자의 표면이 (+) 전하를 띄게 되고, 그 이상의 pH에서는 (-) 전하를 띄게 되므로<sup>11-13)</sup> 용액의 pH가 증가하면 HAP의 표면은 (-)전하를 띄게 되므로 인산이온과는 서로 정전기적인 반발력때문에 흡착율은 저하된다.

Bohn 등<sup>15)</sup>에 의하면 통상적으로 인산 이온과  $Ca^{2+}$ 와의 반응에서 pH가 중성인 영역에서는 아파타이트 중의 칼슘이 쉽게 용해하여 난용성인 아파타이트를 형성하나,  $Na^+$  이온과 같은 (+) 이온이 공존하여 알칼리성을 유지할 경우에는 아파타이트에서 칼슘이 거의 용출되지 않으므로 칼슘이온을 첨가하여 인산이온을 제거하였는데 본 연구에서도 pH 10.4에서 40분간 흡착반응을 시킨 용액에 칼슘이온을 20ppm을 첨가하고 10분동안 반응시킨 결과 인산 이온의 흡착율은 82.6%로 증가되었음을 확인할 수가

있었다.

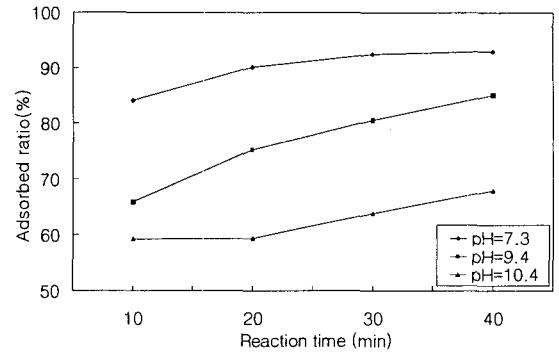


Fig. 4. Comparison of adsorption ratio of phosphate ion as a function of reaction time and pH for 0.4g of HAP.

### 3.2.3. 인산이온의 흡착에 미치는 음이온의 영향

인산 이온의 흡착율에 미치는 공존하는 음이온의 영향을 조사하기 위하여 10 ppm의 인산 이온 표준용액 100 ml에 10 ppm으로 제조한  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  및  $SO_4^{2-}$  이온을 첨가하여 조제한 음이온 혼합 표준용액 100 ml에 0.4 g의 HAP를 첨가하여 40분 동안 반응시켰다. Fig. 5는 아파타이트로 흡착하기 전의 음이온 혼합 표준용액을 이온크로마토그래피로 분석한 결과인데, 그 혼합 표준용액의 농도는 각각  $F^-$ (1.30 ppm),  $Cl^-$ (2.00 ppm),  $NO_2^-$ (2.40 ppm),  $Br^-$ (0.52 ppm),  $NO_3^-$ (4.04 ppm),  $SO_4^{2-}$ (8.60 ppm)이며, 인산이온의 농도는 6.65 ppm이었다. Fig. 6은 혼합표준용액 100 ml에 HAP 0.4 g을 첨가하고 40분간 흡착반응을 시킨 후에 잔류하는 이온의 농도를 측정된 결과인데 인산이온의 잔류농도는 약 0.7 ppm이었다. 정석법(crystal seed method)에 의한 인 제거에 있어서는 탈인 효과에 미치는 공존 이온의 영향<sup>16)</sup>은 알카리도(특히 중탄산 이온), 황산 이온, 마그네슘 이온은 탈인 속도를 저하시키며 불소 이온( $F^-$ )은 탈인 반응을 촉진시키는 효과가 있다고 하였는데 본 연구에서는 공존하는 이온들이 존재하더라도 인산이온의 제거율은 약 93 %이었으므로 Fig. 2의 결과와 비교하여 보면 공존이온의 영향은 거의 나타나지 않았다.

Apatite의 기본조성은  $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ 인데 M은 칼슘, Z는 P를 나타내며, X 위치의 음이온 종류에 따라 크게 fluorapatite, chlorapatite, 그리고 hydroxyapatite 세 종류가 있다. 이론적으로는 HAP의 X 자리에 있는  $OH^-$  이온과 음이온 혼합 표준용액 중의  $F^-$  및  $Cl^-$  이온이 서로 이온 교환이 가능하나 F와  $Cl^-$  이온 농도의 변화가 거의 없는 것은 본 연구에

서 제조한 HAP는 F<sup>-</sup>가 함유되어 있는 폐수를 처리한 후에 제조한 아파타이트이므로 XRF 분석에서 확인은 되지 않았지만 F<sup>-</sup>가 X 위치에 일부가 고용되어 있을 가능성이 있으므로 F<sup>-</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 흡착은 거의 일어나지 않은 것으로 추정된다.

### 3.2.4. 인산이온의 등온 흡착특성

HAP에 인산 이온의 등온흡착특성을 조사하기 위하여 인산의 초기농도를 70~1000 ppm으로 조제한 용액에 HAP를 0.3g을 가하고 평형에 도달할 때까지 24시간 반응시켰으며 다음의 식으로 평형 흡착량을 구하였다.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (3)$$

여기서  $q_e$ 는 평형 흡착량(mg/g), V는 반응용액의

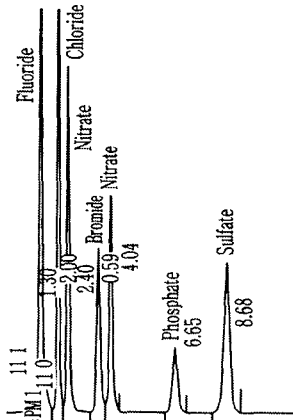


Fig. 5. IC chromatogram of anion standards before adsorption on HAP.

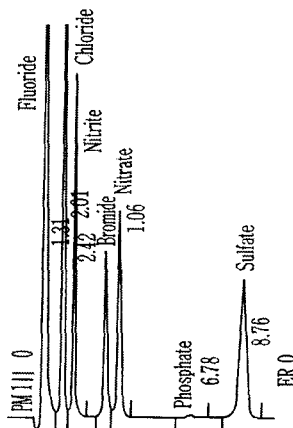


Fig. 6. IC chromatogram of anion standards after adsorption for 40 min on the 0.4 g of HAP.

부피( $l$ ),  $C_o$ (mg/ $l$ )는 인산 이온의 초기농도,  $C_e$ (mg/ $l$ )는 평형 흡착 도달 후의 인산 이온의 잔류 농도, 그리고 W는 HAP의 첨가량(g)을 나타낸다.

Fig. 7은 평형 흡착 도달 후 각각 인산 이온의 잔류 농도( $C_e$ )와 평형 흡착량( $q_e$ )과의 관계를 나타낸 것이다. 초기농도가 100 ppm 이하에서는 등온흡착 반응의 경향을 나타내었으나 100 ppm 이상의 평형 흡착량은 거의 같은 값을 나타내고 있는데 이 결과는 초기농도가 증가할수록 평형 흡착량이 증가하는 Freundlich 흡착등온식에 따르지 않고 있다. 이 현상은 HAP에서 칼슘과 OH<sup>-</sup> 이온이 유리되어 인산 이온과 반응하여 아파타이트로 변화하여 인산이온이 제거되는데, HAP에서 유리되는 칼슘과 OH<sup>-</sup> 이온은 한정되어 있으며 유리되는 양도 초기에만 유리되는 양이 증가하였다가 일정한 시간이 경과하면 칼슘과 OH<sup>-</sup>이온의 유리되는 양이 서서히 감소하다가 어느 순간에 반응이 정지하므로 낮은 농도의 인산 이온에서는 HAP 0.3g으로 등온흡착식이 적용되지 않음으로 높은 농도의 인산이온에서는 등온흡착식을 적용시키기 위해서는 아파타이트의 첨가량을 높여야 한다는 것을 알 수가 있다. 그리고 단위 HAP 당 인산 이온의 최대 흡착량은 약 24 mg/g 임을 알 수가 있었다.

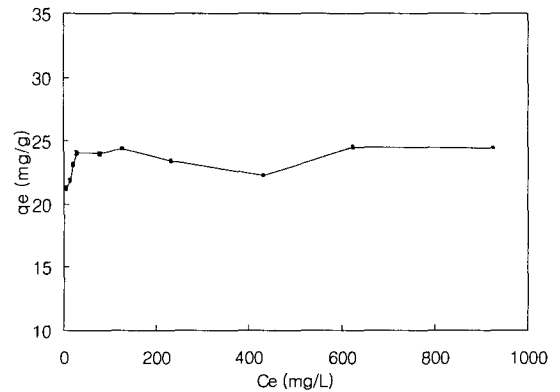


Fig. 7. Adsorption isotherms of phosphate ions for 0.3g of HAP.

## 4. 결론

HAP에 의한 수용액 중의 인산 이온 제거 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

수용액 중의 인산 이온의 제거는 HAP의 표면활성과 비화학양론성에 의한 조직의 유연성으로 격자이온인 인산 이온이 HAP 표면의 Ca<sup>2+</sup> 이온과 인접한 자리 또는 인산 이온의 결손 자리에 흡착반응이 일어나는 것으로 판단된다. 반응시간과 시료량이 증

가함에 따라 흡착율이 증가하였으며 10 ppm의 인산 이온용액 100 ml에 0.4 g의 HAp를 첨가하였을 때 20분 이내에 90% 이상의 높은 흡착율을 나타내었다. 초기 인산 이온의 농도가 증가함에 따라 흡착되어진 인산 이온의 양은 증가하였지만 흡착율은 감소하였다. pH가 증가할수록 흡착율은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 반응용액 중의 OH<sup>-</sup> 이온과 인산 이온 사이의 경쟁흡착과 HAp 표면에 OH<sup>-</sup> 이온의 흡착으로 표면이 (-)로 하전되므로 음이온과의 정전기적인 반발작용이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 등온흡착특성을 고찰한 결과 초기농도가 증가할수록 평형에 도달 후 평형 흡착량은 거의 같은 값을 나타냄으로써 Freundlich 흡착등온식에 따르지 않았으며, 단위 HAp당 인산 이온의 최대 흡착량은 약 24 mg/g 이었다.

반도체 제조공정의 폐슬러지를 재활용한 HAp가 선택적으로 인산 이온만 흡착함으로써 환경 친화성 재료로 도시 하 · 폐수 정화에 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

- 1) 한국반도체 협회, 1998, 반도체 산업, 7(12), 34-46.
- 2) Electronic Source Int'l Inc., 1997, 반도체(공정 및 측정), 105-111 pp.
- 3) 환경관리연구소, 1995, 첨단환경기술, 3(3), 28-32.
- 4) 환경관리연구소, 1995, 첨단환경기술, 3(1), 10-25.
- 5) 이승목, 최봉중, 김근한, 이의상, 1997, 수산폐기물을 이용한 흡착제 제조 및 인 흡착 연구, 한국폐기물학회지, 14(5), 421-428.
- 6) 현재혁, 정현영, 1997, 제강슬러지와 부산석회를 이용한 용액중의 인 제거, 한국폐기물학회지, 14(2), 313-319.
- 7) 김은호, 박진식, 성낙창, 이영형, 신남철, 전기일, 1999, 축산폐수에 함유된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> P의 제거를 위한 페콘크리트의 재활용에 관한 연구, 8(2), 227-231.
- 8) Shimabayashi, S., C. Tamura, and M. Nakagaki, 1981, Adsorption of mono and divalent metal cations on hydroxyapatite in water, Chem. Pharm. Bull., 29(8), 2116-2122.
- 9) Shimabayashi, S., C. Tamura, and M. Nakagaki, 1981, Adsorption of hydroxyl ion on hydroxyapatite, Chem. Pharm. Bull., 29(11), 3090-3098.
- 10) Loebenstein, W. V., 1971, The Exchange of <sup>45</sup>Ca and <sup>32</sup>P with hydroxyapatite as interpreted by adsorption from solution, J. Colloid Interface Sci., 36, 234~246.
- 11) Watanabe, H. and J. Seto, 1986, The point of zero charge and isoelectric point of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bull. Chem. Soc., 59, 2683.
- 12) Yopps J. A. and D. W. Ferstenau, 1964, The point of zero charge of alpha alumina, J. of Coll. Sci., 19, 61.
- 13) D. W. Ferstenau and T. Waklmatsu, 1975, Effect of pH on the adsorption of sodium dodecan-sulfonate at alumina/water interface, Farady Disc. Chem. Soc., 59, 157-168.
- 14) Shimabayashi, S., H. Fukuda, and T. Aoyama, 1982, Adsorption of phosphate ion by hydroxyapatite in water, Chem. Pharm. Bull., 30(9), 3074-3081.
- 15) Bohn, H. L., B. L. Mcneal, and G. A. O'Connor, 1979, Soil Chemistry, 178 pp.
- 16) <http://www.green.co.kr/hi-tech/html/96/7/40.html>.