

## 體液 模寫 磷酸廢水로부터 人工 뼈 材料로서의 磷酸아파타이트 合成에 관한 研究

李眞淑 · \*金東秀

梨花女子大學校 環境學科

### Synthesis of Hydroxyapatite as the Artificial Bone Materials from Phosphate Wastewater Simulating Human Body Fluid

Jin-Suk Lee and \*Dong-Su Kim

Dept. of Environmental Science & Engineering, Ewha Womans University

#### 요 약

인이 함유된 폐수를 칼슘으로 침전 처리하는 과정에서 폐수에 존재하는 다른 물질들의 조성이 body fluid 와 동일한 상황을 상정하여 하이드록시아파타이트 침전물을 인공뼈의 재료로 활용하는 방법에 대한 기초 연구를 수행하고자 합성된 인공의 인산폐수 내에서 수산아파타이트 결정의 생성과정을 조사하였다. 수산아파타이트의 결정은 인공폐수 내에서  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 을 각각 과포화시켜 침전반응을 일으켜 생성하였으며, 이 때 석출된 결정은 80°C에서 건조과정을 거쳐 그 조성을 분석하였으며, 소결 온도에 따른 결정 구조의 차이점과 결정 생성의 열적거동을 검토하였다. DTA/TG 결과 100°C부근에서  $\text{H}_2\text{O}$ 의 증발이 관찰되었으며 250°C에서 암모니아의 분해와 lattice water의 휘발에 의한 무게 감소가 나타났다. 열처리된 시료의 XRD 분석결과 시료의 대부분이 수산아파타이트로 구성되어 있었다. FT-IR측정 결과 건조 시료의 경우, 인공 인산폐수 제조에 사용된 물질의 bond가 관찰되었으며, 열분해 한 시료의 경우, hydroxyapatite의 구성성분과 동일한  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  bond가 관찰되었다.

주제어: 인산폐수, 칼슘처리, 침전물, 인공뼈, 하이드록시아파타이트

#### Abstract

Basic studies have been conducted regarding the crystal formation of hydroxyapatite which was produced in the treatment process of phosphate-containing wastewater using calcium ions as the precipitating agent for its employment as the material for artificial bones. The precipitation of hydroxyapatite were conducted in the synthetic solution which simulating human body fluid for its increased applicability.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  were employed for the precipitation of hydroxyapatite and its composition was analyzed after drying at 80°C. The thermal behavior of precipitate was investigated by examining the change in its crystalline structure according to the sintering temperature. DTA/TG analysis showed that the escape of moisture from the precipitate occurred at ca. 100°C and the decomposition of ammonia and the evaporation of lattice water were brought about at around 250°C. X-ray diffraction analysis indicated that the thermally treated precipitate consisted mainly of hydroxyapatite. For dried precipitate, the bonds in the component materials which used for the precipitate formation were observed by FT-IR, and after thermal treatment the major bonds in the precipitate were shown to be  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$ , which were main comprising bonds of hydroxyapatite.

**Key words:** Phosphate Wastewater, Calcium Treatment, Precipitate, Artificial Bone, Hydroxyapatite

\* 2004년 1월 27일 접수, 2004년 4월 27일 수리

\* E-mail: dongsu@mm.ewha.ac.kr

## 1. 서 론

산업의 발전에 따라 다양한 종류의 오염물을 포함한 폐수가 발생함으로써 이의 경제적이고도 효율적인 처리에 대한 연구가 시급히 요구되고 있다. 폐수에 포함된 오염물들은 크게 유기계통의 물질과 무기계통의 물질로 구분되는데, 무기계통의 물질들 가운데 가장 큰 비중을 차지하고 있는 것은 중금속류 오염물질이라고 할 수 있다. 이들 무기계통의 오염물은 침전, 여과, 증발, 이온교환, 흡착 등 여러 단위처리법에 의해 상대적으로 효과적인 처리가 가능한데 비해 유기계통의 오염물질들은 생화학적 분해가 주된 처리법으로서 '공정상 여러 요인의 영향을 받을 뿐 아니라 처리의 효율면에 있어서도 상대적으로 낮은 특성을 나타내고 있다.

그런데, 이러한 다양한 종류의 오염물들 가운데 유기 및 무기물질의 특성을 동시에 가지고 있는 대표적인 오염물질들이 바로 질소와 인 계통의 물질이다. 이들 물질은 특히 산업화가 지속됨으로써 여러 영양물질들의 대량 소비 및 환경에의 축적 등에 기인하여 다양한 경로를 통해 수계에 유입되고 수중 생태계에 큰 영향을 미치고 있다. 대표적으로 부영양화의 직접적인 원인 물질로 이들 오염물이 작용할 뿐 아니라, 과다하게 수계에 유입된 인 및 질소는 자연계의 순환과정에 영향을 미침으로써 수계 뿐 아니라 대기 및 토양 생태계에도 영향을 미치는 결과를 초래한다.<sup>1)</sup> 따라서, 이들 질소와 인의 방출량을 제한하고 산업 및 일반 도시 폐수에서의 포함량을 면밀히 조절할 필요가 있다.

질소에 비해 인은 부영양화를 일으키는 과정에서 상대적으로 그 효과가 훨씬 클 뿐 아니라 폐수처리시 활성 미생물의 activity에 미치는 영향 또한 질소에 비해 높기 때문에 인의 적절한 처리 및 회수가 현재 중요한 관심의 대상이 되고 있다. 인은 여러 경로로 폐수에 유입되나 일반 폐수 중 가장 많은 부분을 차지하는 인의 발생원은 세제라고 할 수 있다. 즉, 세제로부터 유입되는 인은 폐수에 함유된 전체 인의 40%를 상회하는 것으로 파악되고 있다. 그런데, 실제로 세제에 함유되어 있는 인은 polyphosphate 상태로서 Ca이나 Mg을 complex 상태로 전환시키는 builder 역할을 하고 있는데, 이들 polyphosphate는 수중에서 그 안정성이 매우 낮으므로 수시간, 혹은 수일 내에 orthophosphate로 신속히 전환되는 것으로 파악되고 있다. 이의 결과로 실제 폐수중에 존재하는 인의 형태는 대부분의 경우에 있어 orthophosphate 상태라고 할 수 있다.<sup>2)</sup>

폐수 중 정인산(orthophosphate)을 처리하는 방법은 흡착, 침전, 이온교환, 그리고 용매추출 등 여러 가지가 있을 수 있으나 이들 가운데 가장 경제적이고도 효과적으로 적용될 수 있는 방안이 칼슘에 의한 침전처리라고 할 수 있다.<sup>3-5)</sup> 즉, 칼슘이온이 함유된 salt를 첨가하여 정인산을 침전물로 전환시키는 방법이다. 그런데, 실제 인이 함유된 폐수에는 여러 다른 물질들이 포함되어 있을 수 있으며 이들 물질들이 칼슘과 인의 주된 침전 반응에 여러 형태로 영향을 줄 수 있다.

본 연구에서는 인이 함유된 폐수를 칼슘으로 침전 처리하는 과정에서 폐수에 존재하는 다른 물질들의 조성이 body fluid와 동일한 상황을 상정하여 하이드록시아파타이트 침전물을 인공뼈의 재료로 활용하는 방안에 대한 기초 연구를 수행하였다. 실제 특정 산업 공정에서 발생하는 인폐수의 조성은 상당히 안전한 범위 내에서 조절 가능하므로 이러한 연구를 통해 폐수처리와 함께 처리형성물의 재활용 과정에 대한 의미있는 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

## 2. 실험 및 분석방법

### 2.1. 인산폐수 제조

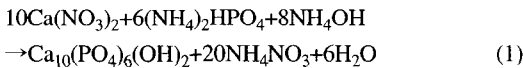
산업 시설 및 가정에서 배출되는 인산 폐수는 다양한 물질들을 포함하고 있다. 따라서 실험에 사용된 인산폐수는 많은 오염물질들이 존재하도록 각종 오염물질이 함유된 폐수를 먼저 제조한 후, 이 폐수에  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 용해하여 제조하고자 하였다. 먼저 오염물질이 포함된 폐수의 제조에는 NaCl(99.5%),  $\text{NaHCO}_3$ (99.5%), KCl(99.0%),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5%),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (99.0%),  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (78.0%),  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ (99.0%), 그리고 HCl(37 vol%)이 사용되었다. 이 조성은 human body fluid와 유사하게 조절된 것(SBF; Synthetic

Table 1. Chemical composition of artificial wastewater

Order	Reagent	Amount(g)
1	NaCl	6.547
2	NaHCO <sub>3</sub>	2.268
3	KCl	0.373
4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.178
5	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.305
6	CaCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0.368
7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.017
8	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6.057

Body Fluid) 이었다. 3차 증류수(>18 MΩ) 700 mL에 Table 1에 주어진 순서대로 시약 1~5까지 넣은 후, 1 M의 염산 15 mL를 주입하였다. 그리고 나머지 6~8의 순서로 정해진 시약의 양을 넣은 다음, 1 M의 염산 25 mL를 주입함으로써 총 40 mL의 HCl을 사용하였다. 그리고 flask의 표면까지 증류수를 채우고 1시간 이상 교반하여 완전히 용해시켰다. 이렇게 준비된 용액의 온도를 항온조에서 37°C로 유지하며 보관하였다. 이 때 제조된 인공 오염물질 폐수의 이온 농도를 Table 2에 나타내었다.

칼슘을 이용한 인산폐수의 처리과정에서 생성된 침전물인 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite; HA)를 합성하기 위해 Table 1에 준비된 용액을 1L의 flask 2개에 각각 준비하고 각각에 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 과포화 용해시켜 Table 3과 같이 제조한 후 37°C의 항온조 안에서 교반하였다. 그리고 하이드록시아파타이트의 합성조건에 pH 변화를 주기 위해 암모니아 양을 달리하였으며, 암모니아는 인공오염폐수와 1:2(부피비)로 혼합한 것을 사용하였다. 본 연구에서 하이드록시아파타이트가 생성되는 주된 반응식은 다음 식 (1)과 같다.<sup>6,7)</sup>



인공오염폐수 속에 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 용액을 용해시

Table 2. Ion concentrations of artificial wastewater

Ion	Human plasma (mM)
Na	142.0
Cl <sup>-</sup>	125.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27.0
K <sup>+</sup>	5.0
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.5
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.5
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5

Table 3. Experimental parameters for synthesis of hydroxyapatite in artificial wastewater

Experiment	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O concentration (M)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Volume (mL)	NH <sub>4</sub> OH Volume (mL)	pH
1	0.400	54	75	9.6
2	0.230	94	35	9.0
3	0.190	114	15	8.4
4	0.174	124	5	7.4

켜 만든 칼슘용액을 Table 3에 제시한 일정량만큼 tall 비이커에 준비한 후, 혼합된 NaOH을 일정량 주입하고 37°C를 유지하였다. 이때의 pH는 Table 3과 같이 측정되었다. 하이드록시아파타이트의 침전반응을 일으키기 위해 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 용액 0.156 M, 76.8 mL를 불순물이 생기지 않도록 액체 정량 펌프(Low Speed Metering Pump, Model : QG150RH1CKC)를 이용하여 4 mL/min의 속도로 준비된 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O에 천천히 주입하고 2시간 동안 교반하였다. 그 다음, 여과장치를 이용하여 침전물을 여과한 후, 모아진 침전 생성물을 80°C의 건조기에서 24시간 건조시켰다. 건조된 시료의 열적 거동을 관찰하기 위해 800, 1000, 그리고 1250°C에서 열처리하였다. 이 실험의 전체적인 공정은 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 합성분말의 특성 평가

합성된 분말의 열적 거동을 파악하기 위해 DTA/TG (Thermal Gravimetric Analysis/Differential Thermal

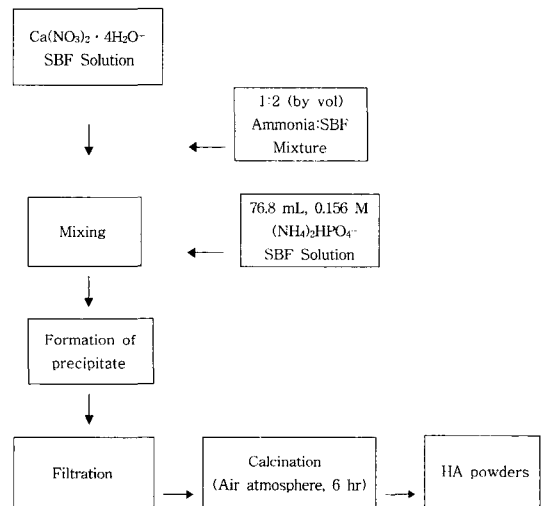


Fig. 1. Hydroxyapatite precipitation process in artificial phosphorus wastewater.

Analysis, NETZSCH STA 449C)를 사용하여 공기 분위기에서 1000°C까지 10°C/min의 승온속도로 열시차분석을 하였다. 각각의 실험에서 합성된 분말의 Ca/P 비율을 측정하기 위해 1M의 질산에 건조 분말을 용해시킨 후 채취하여  $\text{Ca}^{2+}$  이온과  $\text{PO}_4^{3-}$ 을 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, SHIMADZU ICPS-1000IV)로 분석하였다. 상분석 및 결정도는 XRD(Rigaku, Mode/Max-III C, 40 KV, 30 mA)를 이용하여 scan speed 3°/min으로 20~50° 범위에서 회절분석 하였으며, SEM(JSM-35CF, JEOL)으로 건조 분말 및 열분해 분말의 입자 크기와 형태를 관찰하였다. 또한, FT/IR(FT/IR-300E, Jasco)을 사용하여 650~4000  $\text{cm}^{-1}$ 의 파장범위에서 KBr disk 측정법으로 각각의 온도에서 처리된 분말 입자의 구조적 특징을 파악하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 인산폐수 처리 침전물의 열적거동

37°C의 반응온도에서 합성된 분말의 온도에 따른 물

질의 상변화를 살펴보기 위해 DTA/TG를 사용하여 공기 분위기에서 1000°C까지 열시차 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과, 실험 1~4(Table 3 참조)를 통해 합성된 분말은 모두 70°C부근에서 탈수가 일어나기 시작하였으며 100°C부근과 250°C근처에서 급격한 무게 감소를 보였다.

100°C부근에서의 1차 무게감소는  $\text{H}_2\text{O}$ 의 손실에 의한 것이며, 약 250°C에서 두 번째 무게감소는 암모니아의 분해와 lattice water의 증발에 의한 것으로 생각되었다. 그리고 260°C 이후에 나타나는 미약한 무게 감소는 nitrate의 분해 때문에 발생한 것으로 사료된다. 또한 200~300°C 부근에서 발열반응이 나타나는데 이것은  $\text{HPO}_4^{2-}$ 기의 탈수 축합반응에 의한 것으로 사료되었다. 실험 1과 2의 DTA/TG 에서 유사하게 나타나는 700~800°C에서의 무게감량은  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 기가 OH-와의 탈수반응과 함께 HA가  $\beta$ -TCP로 분해되었기 때문으로 판단된다.<sup>8-10</sup> 실험 3과 4의 경우 합성된 HA는 높은 온도에서 열처리를 하여도 다른 물질로 분해 현상이 나타나지 않았기 때문에 안정성이 크다고 판단할 수 있었다. 그리

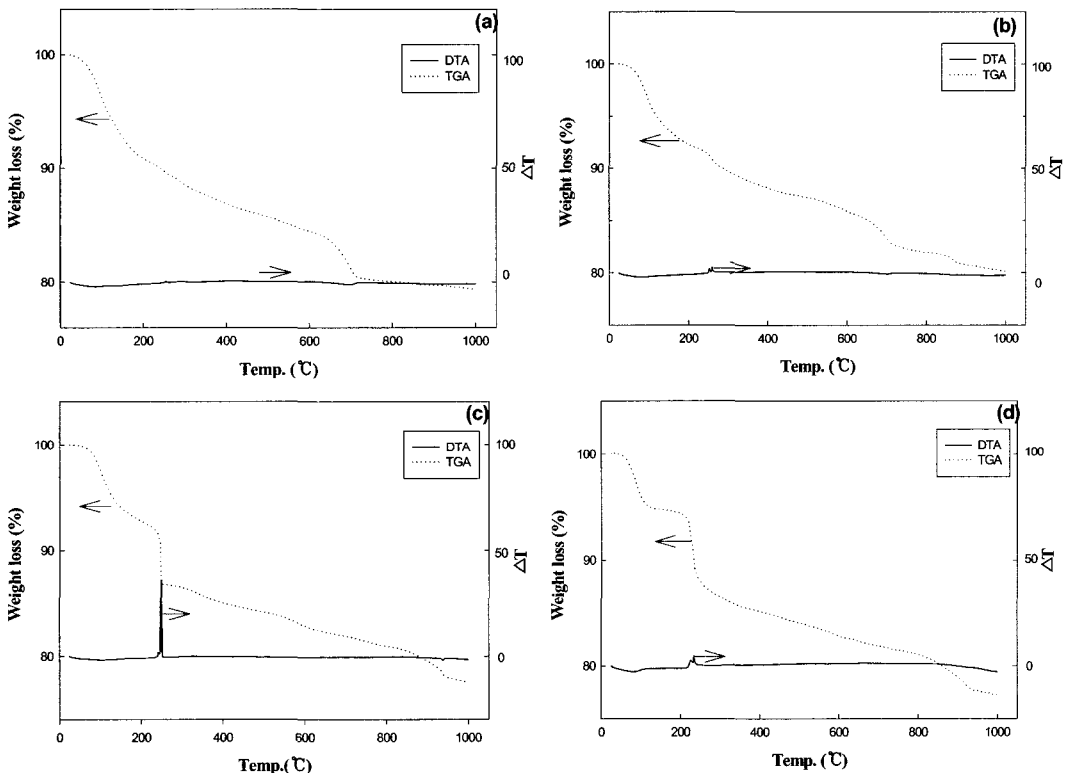


Fig. 2. DTA/TG curves for powders precipitated in various reactant concentrations; (a) 0.400 M, (b) 0.230 M, (c) 0.190 M and (d) 0.174 M.

고 그 이후의 온도에서 실험 1~4를 통해 합성된 분말이 모두 안정한 경향을 보였다.

3.2. Ca/P 비의 정량분석

합성의 주재료인  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 다르게 하여 합성 반응을 실시하였으며, 석출된 결정을  $80^\circ\text{C}$ 에서 24 hr 건조시켰다. 각각의 실험에서 합성된 분말에 존재하는 Ca/P의 분석을 하기 위해 0.5 g의 건조 분말을 1 M의 질산용액 100 mL에 용해시킨 후 일정량을 채취하여  $\text{Ca}^{2+}$  이온과  $\text{PO}_4^{3-}$  음이온을 분석하였다. 분

석된 결과를 Table 4에 나타내었다.

각각의 실험과정을 거쳐 분석된  $\text{Ca}^{2+}$  이온과  $\text{PO}_4^{3-}$  음이온의 농도를 다음 식(2)와 같이 Ca/P의 비로 나타내었다.

$$\text{Ca/P} = \text{mole of Ca} / \text{mole of P} \quad (2)$$

각각의 측정된 분말의  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{PO}_4^{3-}$ 의 이온 농도를 몰비로 환산하여 계산한 결과 화학양론적인 HA를 이론적으로 계산한 값인  $\text{Ca/P} = 10/6 = 1.67$ 과는 약간의 차이를 보였으며, 각각 1.72, 1.71, 1.82 그리고 1.36의 값을 얻을 수 있었다. 합성된 각각의 실험에서 이론적인 값과는 차이가 있었으나 실험을 통해 합성된 모든 시료에서 하이드록시아파타이트의 결정을 관찰할 수 있었다. 이렇게 Ca/P 비의 값이 이론적인 값과 차이를 보이는 이유는 합성된 하이드록시아파타이트의 결정에 용액 속에 녹아있는 Ca 혹은 P 이온이 흡착될 가능성이 있기 때문에 이론적인 값보다 더 높거나 낮은 Ca/P가 관찰될 수 있다고 판단되었다.

Table 4. Concentrations of Ca and P in the synthesized hydroxyapatite.

Sample	P(ppm)	Ca(ppm)	Ca/P
1	68.24	151.10	1.72
2	61.81	136.59	1.71
3	64.48	151.44	1.82
4	71.78	126.70	1.36

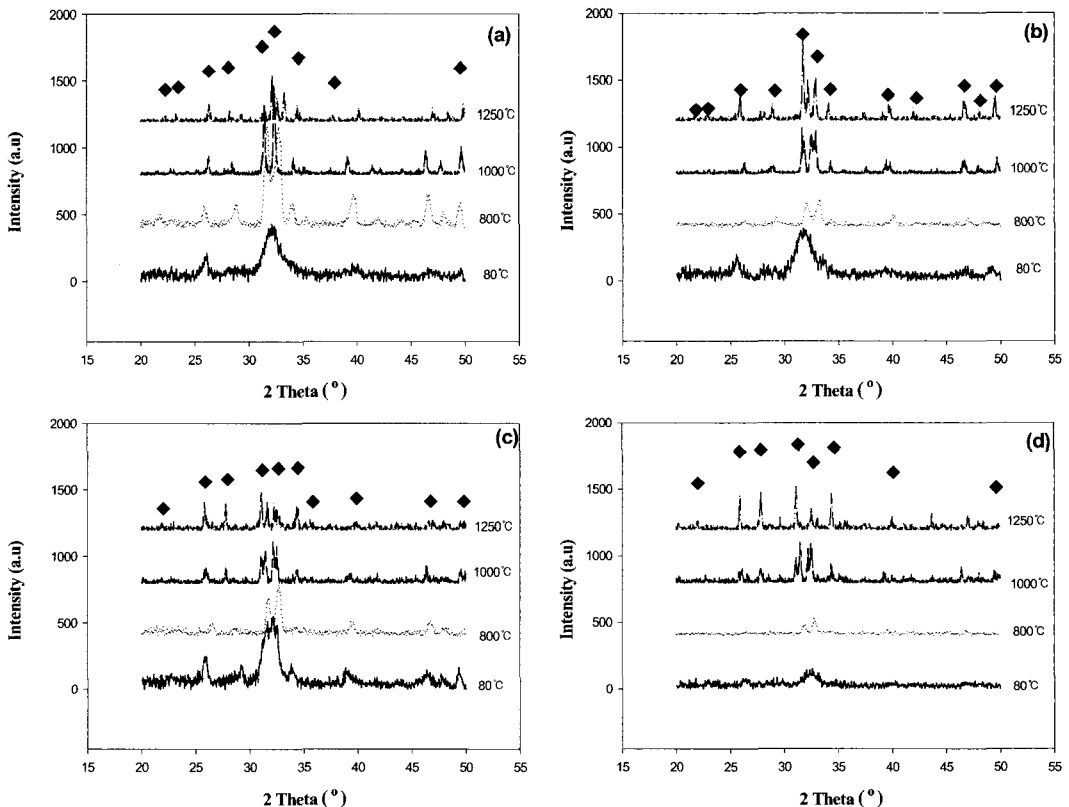


Fig. 3. XRD spectrums of hydroxyapatite; (a) 0.400 M, (b) 0.230 M, (c) 0.190 M and (d) 0.174 M (◆: Hydroxyapatite).

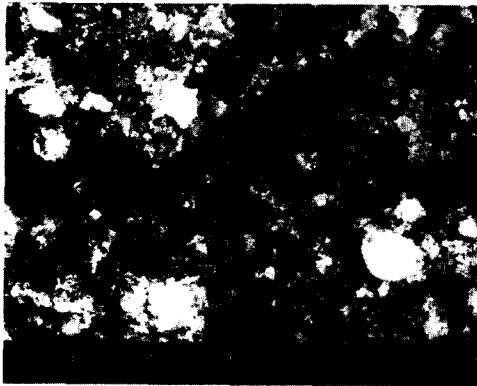
### 3.3. 합성 하이드록시아파타이트의 결정구조

Table 3에 제시한 실험 1-4를 통하여, 각각의 조건에서 합성하여 얻은 침전물을 80°C에서 24시간 동안 건조한 분말을 표준 시료로 하였으며, 온도에 따른 열적 변화를 관찰하기 위해 각각의 표준 시료를 전기로를 이용하여 800, 1000, 그리고 1250°C에서 공기 분위기로 6시간 동안 열처리한 후 XRD를 분석하였다. 그 결과는 Fig. 3에 나타내었으며 이것을 JCPDS Card와 비교하였다.

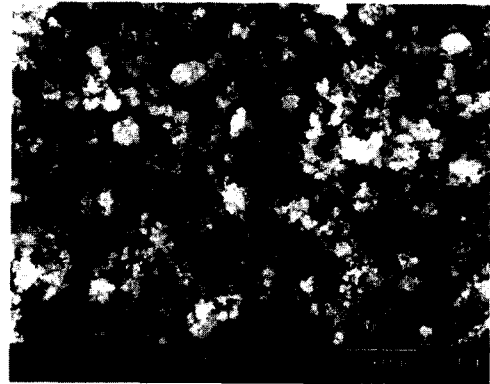
각각의 XRD를 분석한 결과 실험에서 모두 고유의 하이드록시아파타이트 peak를 관찰할 수 있었다(Table 5 참조). 또한, 온도를 80, 800, 1000, 그리고 1250°C로 증가시켜 열처리할수록 하이드록시아파타이트의 peak는 더욱 강하게 관찰되었다. 1250°C에서 6시간 동안 열처리한 경우, 합성된 하이드록시아파타이트는  $\beta$ -TCP로의 전환을 보이지 않았다.<sup>11-13)</sup> 이는 1300°C의 온도에서 6시간 동안 열분해 하여도 하이드록시아파타이트 분말의  $\beta$ -TCP, CaO로 분해가 없다는 Cuneyt *et al.*의 연구와

Table 5. The characteristic patterns of hydroxyapatite

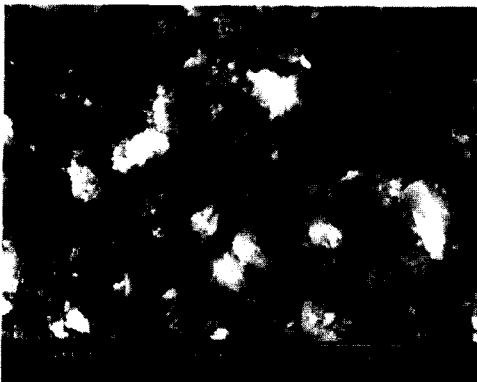
Product	2 $\theta$	
	This study (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O-0.174M)	JCPDS standard
Hydroxy apatite	21.78	21.742
	22.62	22.841
	26.14	25.878
	28.34	28.116
	28.96	28.898
	31.88	31.737
	32.08	32.183
	32.98	32.863
	34.02	34.046
	35.56	35.421
	39.64	39.762
	41.98	41.945
	43.74	43.846
	45.34	45.305
	46.66	46.659
48.02	48.044	
49.38	49.460	



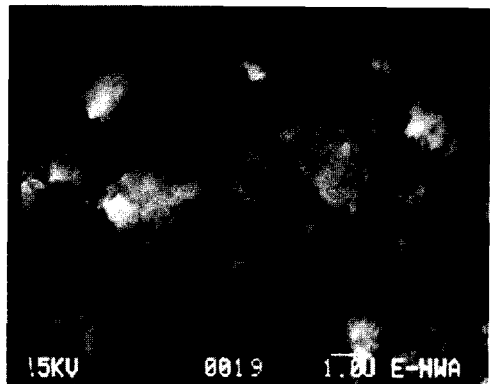
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. SEM images of hydroxyapatite precipitate dried at 80°C; (a) 0.4 M, (b) 0.23 M, (c) 0.190 M, and (d) 0.174 M.

유사한 경향을 보였으며, 높은 온도에서 합성된 하이드록시아파타이트 분말의 안정성을 입증할 수 있었다.

**3.4. 합성 HA의 미세구조**

80°C에서 24시간 동안 건조된 시료와 1250 온도에서 열분해 한 분말의 입자의 크기와 형태를 관찰하기 위해 SEM 분석한 결과를 Fig. 4와 Fig 5에 나타내었다. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O의 농도를 증가시킬수록 입자의 크기는 작아짐을 알 수 있었으며, 이로 인해 여과를 하였을 때 걸러지는 하이드록시아파타이트의 양이 적어지는 것이 관찰되었다. 이는 핵 형성 과정에서 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O의 농도를 크게 하였을 경우, 수용액 속의 많은 핵입자가 합성되는 하이드록시아파타이트의 입자 형성에 방해를 주기 때문으로 사료되었다. 또한, 건조된 시료를 이용하여 800, 1000, 1250°C로 온도를 증가시켜 열처리를 하였을 경우, 각각의 입자들 사이에 응집 현상이 뚜렷해지는 것을 관찰 할 수 있었다.

또한 Ca/P의 값이 증가할수록 침전물의 입자의 크기가 작아짐을 관찰할 수 있었다. 수용액 속에 존재하는 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온과 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온으로 해리되어지고 이때 이온화 상수 K는 식 (3)과 같이 표현될 수 있다.

$$K = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \times [H_3O^+] \quad (3)$$

수용액 중의 Ca/P 값이 증가하게 되면 pH가 높아지게 되어 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>의 농도가 감소하게 되며, 이때 평형상태를 유지하기 위해서 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 감소하게 되고 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>의 농도는 증가하게 된다. 따라서 Ca<sup>2+</sup>와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>가 반응할 확률이 커지게 되며, 이에 의해 침전 속도가 증



**Fig. 5.** SEM micrograph of hydroxyapatite precipitate heated at 1250°C; 0.174 M.

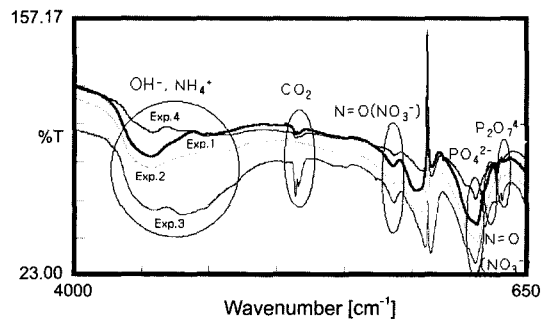
가하게 된다. 결국 핵을 형성하는 반응이 입자의 성장 과정보다 빨라지게 되어 침전 입자의 크기가 작아지게 되는 것으로 판단되었다.

**3.5. 하이드록시아파타이트의 작용기**

실험을 통해 형성된 침전물을 80°C에서 24시간 건조시킨 후 입자의 구조적인 특성을 조사하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이를 통해 합성 침전물 중에 하이드록시아파타이트의 존재 여부를 확인하였다.

그림에서 보여지는 적외선 흡수 스펙트럼을 통해 침전물의 functional group을 확인할 수 있었다. 2700-3700 cm<sup>-1</sup> 부근에서 OH<sup>-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 작용기가 나타났으며, 1763과 825 cm<sup>-1</sup>에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bond가 관찰되었다. 또한, 1031, 1027, 1062 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 peak는 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>에 의한 것이며, 757 cm<sup>-1</sup>에서는 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>가 관찰되었다. 건조 시료에서는 하이드록시아파타이트를 구성하는 이온뿐만 아니라, 오염물질폐수를 조제하기 위해 용해된 시약의 이온 중 일부가 검출되었다.<sup>14)</sup>

Fig. 7은 건조된 시료를 800°C, 1000°C, 그리고 1250°C에서 열처리한 후의 FT-IR 분석 결과로 각각의 온도에서 합성된 하이드록시아파타이트는 실험 1~4에서 모두 비슷한 경향을 나타내었다. 1030-1090 cm<sup>-1</sup>와 960 cm<sup>-1</sup>의 부근에서 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> bond에 의한 흡수 band가 관찰되었으며, 3572 cm<sup>-1</sup>에서 OH<sup>-</sup> 흡수band가 발견되었는데, 이것은 Fig. 7의 (a)와 (b)에서 온도를 증가하여 반응시켰을 때 약해졌다. 1400 cm<sup>-1</sup>와 850 cm<sup>-1</sup>에서 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 흡수 band가 발견되었으며 2300 cm<sup>-1</sup>에서 CO<sub>2</sub>가 측정되었다. 그러나 이러한 각각의 그래프에서 80°C에서는 관찰되었던 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bond가 나타나지 않은 이유는 260°C이상의 온도에서 열에 의한 Nitrate의 분해에 의



**Fig. 6.** FT-IR spectra of hydroxyapatite precipitate dried at 80°C.

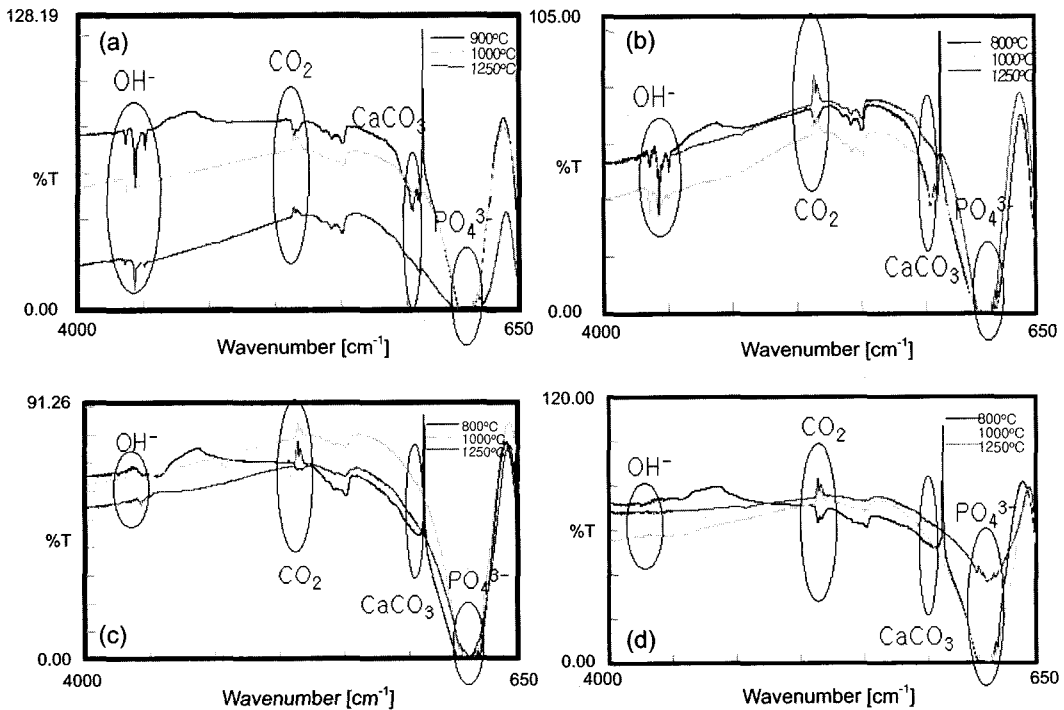


Fig. 7. FT-IR spectra of hydroxyapatite precipitate heated at 800, 1000, and 1250°C; (a) 0.4 M, (b) 0.23 M, (c) 0.190 M, and (d) 0.174 M.

해 관찰되지 않은 것으로 사료되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 body fluid를 모사한 무기염류가 존재하는 인산폐수용액을 대상으로 이를 감습침전 방법으로 처리하는 과정에서 발생하는 하이드록시아파타이트의 물성과 그 열적 특성을 XRD와 SEM을 이용하여 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 각각의  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 농도에서 합성된 분말과 800, 1000, 1250°C에서 열처리된 HA를 X-ray분석하여 상분석 및 결정도를 파악한 결과 시료는 대부분 하이드록시아파타이트로 구성되었으며 온도를 증가시켜 열처리하였을 경우, 하이드록시아파타이트의 peak가 더욱 강하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

2. 합성된 분말을 80°C에서 건조시킨 경우와 각각의 온도에서 열처리한 하이드록시아파타이트의 입자 형태를 SEM을 이용하여 관찰한 결과,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 감소시켜 하이드록시아파타이트를 합성할 경우 그 입자의 크기는 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

3. 처리 온도를 증가시켜 열처리하였을 때 생성된 입자의 응집 현상이 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있었으며, 본 연구에서 합성된 분말을 인공뼈 등의 재료로 활용하기 위해 추후 물리적 강도 및 생체 적합성 등에 대한 연구가 수행될 필요가 있을 것으로 사료된다.

#### 사 사

본 연구는 보건복지부 보건의료기술진흥사업의 지원에 의하여 이루어진 것임(과제고유번호 : 02-PJ3-PG3-31402-0024).

#### 참고문헌

1. Cho, J.S., and Jee, H.S., 1998: N and P removal process in a biological nightsoil treatment plant, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **20**(8), pp. 1131-1137.
2. Tchobanoglous, G., and Burton, F.L., 1991: *Wastewater Engineering; Treatment, Disposal, and Reuse*, 3rd ed., pp. 86-87, McGraw-Hill, New York, U.S.A.



3. Ugurlu, A., and Salman, B., 1998: Phosphorus removal by fly ash, *Environment International*, **24**(8), pp. 911-918.
4. Huang, S.H., and Chiswell, B., 2000: Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge, *Water Science Technology*, **44**, pp. 295-300.
5. Zhao, D. and Sengupta, A.K., 1998: Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers, *Water Research*, **32**(5), pp. 1613-1625.
6. Kweh, S.W.K., Khor, K.A., and Cheang P., 1999: The production and characterization of hydroxyapatite (HA) powders, *Journal of Materials Processing Technology*, **89-90**, pp. 373-377.
7. Cuneyt, T.A., 2000: Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids, *Biomaterials*, **21**, pp. 1429-1438.
8. Ruys, A.J., Wei, M., Sorrell, C.C., Dickson, M.R., Brandwood, A., and Milthorpe, B.K., 1995: Sintering effects on the strength of hydroxyapatite, *Biomaterials*, **16**, pp. 409-415.
9. Lee, M.S., Kim, O.B., and Kim, M.Y., 1995: A study on synthesis and properties of porous hydroxyapatite, *Journal of The Korean Institute of Mineral and Energy Resource Engineers*, **32**, pp. 192-203.
10. Kim, M.Y., Lee, M.S., and Bae, I.K., 1994: Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder using precipitation-reaction method, *Journal of The Korean Institute of Mineral and Energy Resource Engineers*, **31**, pp. 156-164.
11. Ashok, M., Meenakshi, S.N., and Narayana, K.S., 2003: "Crystallization of hydroxyapatite at physiological temperature", *Materials Letters*, **57**, pp. 2066-2070.
12. Anee, T.K., Ashok, M., Palanichamy, M., and Narayana, K. S., 2003: A novel technique to synthesize hydroxyapatite at low temperature, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, pp. 1-6.
13. Kokubo, T., 1990: Surface chemistry of bioactive glass ceramics, *J. Non-Crystalline Solids*, **120**, pp. 138-151.
14. Bezzi, G., Celotti, G., La Torretta, T.M.G., Sopyan, I., and Tampieri, A., 2003: A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, pp. 816-824.

李 眞 淑

- 2002년 2월 관동대학교 건설환경시스템 공학부 환경공학과 공학사
- 현재 이화여자대학교 환경학과 석사과정

金 東 秀

- 현재 이화여자대학교 환경학과 부교수
- 본 학회지 제8권 제5호 참조

《 廣 告 》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- \* EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원  
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- \* 자원리싸이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- \* 학회지 합본집 I, II, III, IV 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)  
(I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호, III : 통권 제21호~제30호, IV : 통권 제31~제40호)
- \* 한 · 일자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- \* 한 · 미자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- \* 자원리싸이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- \* 日本의 리싸이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- \* 리싸이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 "