

환경화학-P5 고정화된 Hydroxy Apatite를 이용한 중금속 제거

전 진¹, 신중혁^{*}, 이기완, 김조천, 고태석²
 동신대학교 건설·환경공학부¹, 신소재공학부²

1. 서론

산업의 발달과 더불어 유독성 중금속을 함유하는 폐수의 배출이 증가하고 이에 따른 오염 문제가 심각해지고 있다. 수용액 상에 존재하는 중금속 이온에 대한 처리 방법으로는 고온 열분해, 시멘트에 의한 고정화 및 안정화 그리고 이온 교환에 의한 방법 등이 사용되고 있다. 이온교환법에 많이 이용되고 있는 물질로 hydroxyapatite(HAp)가 있다. 기본 조성은 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 이며, 일반적으로 Ca/P의 몰비가 1.67의 화학양론비를 가지는 것으로 알려져 있다. 또한, HAp는 굴 껍질 등의 천연 폐 자원으로부터 값싸고 손쉽게 얻을 수 있다는 장점뿐만 아니라 세공구조가 발달되어 있다는 구조적인 특징과 생물학적 친화성 때문에 바이오 세라믹 재료로 널리 이용되고 있다. 이와 같은 HAp의 구조적 장점과 이온교환 특성을 이용하여 폐수 중 중금속 제거에 이용하려는 시도가 있어왔으나 대부분 분말 상태의 HAp를 이용한 사례이었다. 분말 HAp를 이용한 중금속 제거는 2차 오염과 분말 제거 공정을 추가로 필요하기 때문에 사용에 제한을 받고 있다. 현재까지 분말 HAp에 대한 특성은 많은 연구가 되어왔지만 고정화를 위한 방법이나 고정화된 HAp를 이용한 연구는 미비한 상태이다. 이와 같은 이유는 HAp 자체의 소성화(calcination)와 관련하여 일정 강도 이상을 갖는 형태로의 고정화가 어렵기 때문이다. 본 연구에서는 HAp를 환경분야에 실질적인 응용을 도모하기 위하여 항균성과 중금속제거 등의 다기능성을 가지면서 고정화시킬 수 있는 방법에 대해 살펴보았다. 특히, 항균성을 위하여 Ag가 첨가된 고정화된 Ag/HAp를 이용하여 Pb^{2+} , Cd^{2+} 의 중금속 제거능력을 측정하여 다기능성 보유에 대해 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. 고정화 - HAp ball 제조

상용 HAp 10%수용액에 Al_2O_3 , SiO_2 , Ag를 표2-1과 같은 비율로 혼합한 후 여과 및 침전시킨 다음 적당량의 유기바인더를 첨가한 후 2시간동안 혼합하였다. 혼합된 HAp는 110°C에서 2시간동안 drying oven에서 건조시킨 다음 분쇄 후 균일화하였다. 균일화 된 분말은 miller에서 직경 2mm크기의 ball로 하루 이상 성장시킨 후 950°C로 소성하였다.

Table 1. 혼합비에 따라 제조된 ball

Label	HAp : Binder	Ag(wt%)
Sample1	7 : 3	0
Sample2	5 : 5	1.25
Sample3	7 : 3	1.75

2.2. 고정화된 ball의 특성분석

소성에 따른 고정화된 HAp ball의 구조 변화와 표면 특성 분석은 XRD(Rigaku. Geiger), EDX(KEVEX Sigma Gold), SEM(Hitach S-4700) 등을 이용하여 살펴보았다.

2.3. 중금속 제거율

제거 대상 중금속은 음용수나 산업폐수에서 종종 문제를 야기하는 Pb와 Cd를 택하였으며 $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ 을 이용하여 100 ppm, 50 ppm농도의 Pb^{2+} , Cd^{2+} 이온을 함유한 표준용액을 각각 제조하였다. 만들어진 표준용액 100mL에 10g의 고정화된 HAp를 넣고 batch식과 진탕기(150rpm)에서 시간에 따른 제거율을 각각 관찰하였다. 중금속 제거율 측정은 Atomic Absorption Spectroscopy(Perkin Elmer, Model-3100)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고정화 된 HAp의 특성

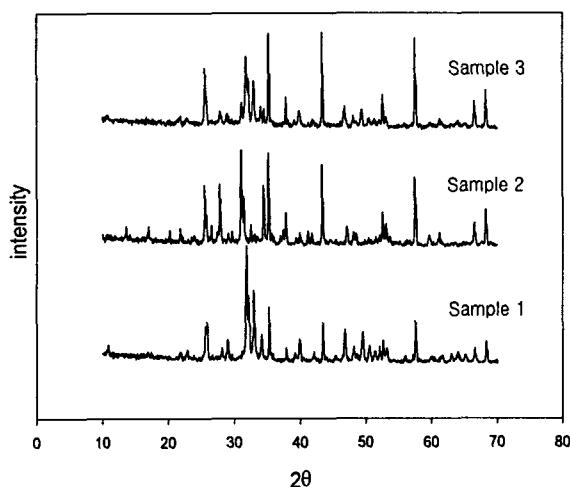


Fig. 1. 950°C에서 소성한 HAp의 XRD pattern

Fig. 1은 HAp의 고정화를 위하여 적당량의 유·무기 바인더를 혼합하여 성형한 다음 950°C에서 소성한 시료의 XRD pattern이다. HAp peak와 첨가한 binder의 peak가 뚜렷하게 나타났으며 첨가된 Ag에 대한 peak는 구별할 수 없었다. 이는 Ag^+ 이온이 공침 과정에서 HAp의 Ca^{2+} 와 이온 교환되었음을 제시한다.

Fig. 2는 Fig1에서와 같은 시료에 대한 SEM사진을 나타내었으며, 소성 후에도 HAp의 특징인 다공성을 유지하고 있음을 관찰할 수 있었다.

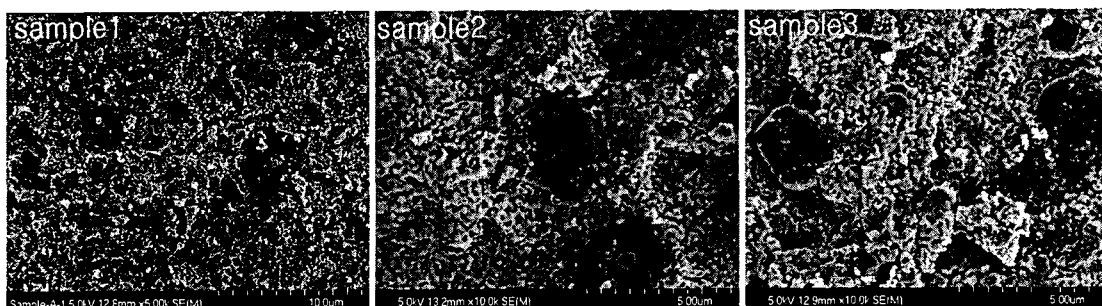


Fig. 2. 950°C에서 소성한 HAp의 SEM 사진

Fig. 3은 950°C와 1200°C의 소성온도 따른 HAp의 표면 성분 변화를 관찰한 EDX 결과이다. 950°C에서 소성한 시료의 XRD와 SEM에서 발견 할 수 없었던 Ag가 발견되는 것으로 보아 HAp의 구조속에 존재한 Ag가 녹는점 이상의 온도에서 녹아 나온 것으로 생각할 수 있다.

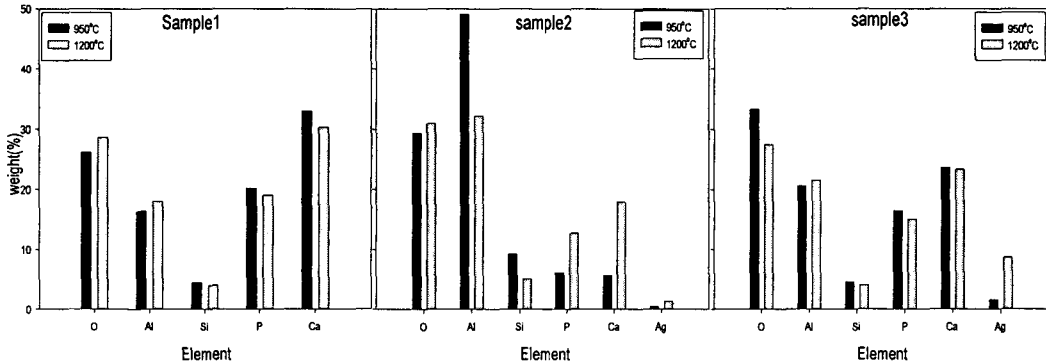


Fig. 3. 950°C와 1200°C에서 소성한 HAp의 EDX 결과

3.2. 고정화된 HAp를 이용한 중금속 제거율

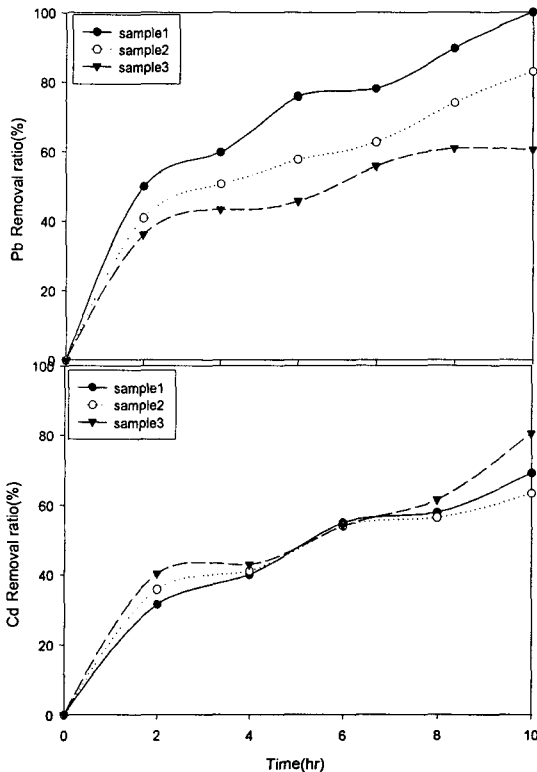


Fig. 4. 시간에 따른 Pb, Cd이온의 제거율

Fig. 4는 100 ppm, 50 ppm의 Pb, Cd 이온이 들어 있는 용액 100 mL에 고정화된 HAp 10 g을 넣은 다음 시간에 따라 제거율을 관찰한 결과이다. Pb와 Cd 이온의 제거율은 sample1>sample2>sample3 순으로 나타나 Ag의 첨가된 양에 따라 의존함을 관찰할 수 있었다. 이는 Ag 이온에 의한 경쟁 효과 때문에 HAp에 의한 Pb, Cd의 이온교환 효율이 줄어든 것으로 생각할 수 있다

처리 조건에 따른 중금속 제거율을 비교하기 위하여 Pb이온에 대하여 batch 식과 진동처리(150rpm)의 결과를 table 2에 나타내었다. 진동을 가한 처리방법에서의 처리 효율은 분말 상태의 시료를 이용하였을 때의 제거 효율과 거의 동일하게 나타났다.

Table 2. 처리 방법에 따른 Pb 이온 제거율

	초기 Pb ²⁺ 농도 (ppm)	Removal ratio(%) after 2 hr		
		Shaking (150 rpm)	Batch	Powder
Sample1	100	100	49	100
Sample2	100	100	40	
Sample3	100	100	36	

4. 결 론

본 연구에서는 HAp의 환경소재로서의 단점인 고정화 문제를 적당량의 유·무기 바인더와 소성온도를 조절하여 해결하였으며, 일정강도를 갖는 ball 형태의 HAp를 제조함으로써 HAp를 고정화할 수 있었다. 고정화된 HAp의 구조적 특성 분석 및 중금속 제거율 등의 기능성 시험으로부터 분말시료와의 경쟁력을 확보할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Masato Wakamura, Kazuhiko Kandori, Tatsuo Ishikawa, 2000, Surface structure and composition of calcium hydroxyapatites substituted with Al(III), La(III) and Fe(III) ions, *Colloids and Surfaces A*, 164, 297-305.
- Shigeru Sugiyama, Hironori Matsumoto, Hiromu Hayashi, John B. Moffat, 2000, Sorption and ion-exchange properties of barium hydroxyapatite with divalent cations, *Colloids and Surfaces A*; 169, 17-26.
- 강전택, 정기호, 2000, Apatite를 이용한 중금속 제거, *한국환경과학회*, Vol. 9, No. 4, 325-330.
- 김창은, 이현수, 박훈, 이승규, 이승현, 1994, Hydroxyapatite를 이용한 Pb²⁺, Cd²⁺ 이온의 고정화, *한국폐기물학회*, Vol. 11, No. 2, 147-160.
- 안영필, 김복희, 황재석, 신건철, 1990, 초미립 Hydroxy Apatite의 중금속 흡착에 관한 연구, *한국요업학회*, vol.27, No.1, 1-6.