

동물뼈로부터 재활용된 hydroxylapatite를 이용한 Cu(II) 제거

Removal of Cu(II) with the Recycled Hydroxylapatite from Animal Bones

김무늬 · 김원기* · 이승목† · 양재규**
 Mu-Nui Kim · Won-Gee Kim* · Seung-Mok Lee† · Jae-Kyu Yang**

관동대학교 환경공학과 · *그린텍 · **광운대학교 교양학부
 Department of Environmental Engineering, Kwandong University
 *Green Tech. · **Division of General Education, Kwangwoon University

(2008년 10월 8일 접수, 2009년 8월 7일 채택)

ABSTRACT : The bone of spinal animals has a hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) structure which is well known as an excellent inorganic ion exchanger for various heavy metal ions in solutions. In this study, the reusability of cow-bone, pig-bone and fish-bone as a potential material for the removal of heavy metals in solutions was evaluated from the removal of Cu(II) ion in batch tests. The surface properties of three bones, calcined at different temperatures, were measured with SEM, XRD, FT-IR analyses. From the SEM analysis, a clear development of heterogeneity as well as pores having small diameter was observed as the calcination temperature increased. The results of X-ray diffraction analysis showed well developed crystallinity on the surface of calcined bones obtained at higher temperatures, suggesting a transform of amorphous type to crystalline type. Fourier transform infrared (FT-IR) analysis showed disappearance of water molecule on the surface of HAp and organic functional groups of the HAp with increasing the calcination temperatures. Cu(II) removal in the control test was below 15%. By the way, additional 40% increase of Cu(II) removal was observed in the presence of calcined bones. For three bones, Cu(II) removal was decreased as the calcined temperature increased. Cu(II) removal was increased as the solution pH increased due to a favorable condition for the cation exchange as well as precipitation.

Key words : Hydroxylapatite, Bone, Calcination, Copper

요약 : 척추동물의 뼈는 hydroxylapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp]로 이루어져 있어서 용액 중에 존재하는 중금속이온들의 훌륭한 이온교환제로서 잘 알려져 있다. 본 연구에서는 하소시켜 얻은 소뼈, 돼지뼈, 생선뼈를 이용한 회분식 반응조에서의 구리이온의 제거성능을 조사하였으며 이러한 결과로부터 중금속이온을 제거하기 위한 흡착제로서의 재이용성을 평가하였다. 온도를 달리하여 하소시켜 얻은 세 종류의 뼈 시료들의 표면특성은 SEM, XRD 및 FT-IR 분석을 통하여 측정하였다. SEM 촬영결과 하소온도가 높아질수록 표면이 불규칙해졌으며 작은 기공이 발달하였다. XRD 분석에서는 하소온도가 높아질수록 피크가 발달되는 경향을 보였는데 이와 같은 현상은 HAp가 열처리에 의해 무정형 상태에서 결정형으로 바뀌었음에 기인한 것으로 여겨진다. FT-IR 분석결과 하소온도가 높아질수록 흡착된 물과 골격 내 유기물의 흡수밴드의 강도는 점차 감소되는 것을 알 수 있었다. 구리이온 제거 결과 뼈를 넣지 않은 바탕실험에서는 15% 이하의 제거율을 보였는데 하소된 뼈를 사용한 경우에는 제거율이 부가적으로 40% 이상 상승하였다. 세 종류의 동물뼈 모두에서 하소온도를 높일수록 구리에 대한 제거율은 감소하였다. 용액의 pH가 상승할수록 양이온 교환 및 침전반응을 형성할 수 있는 유리한 조건에 의해 구리이온의 제거율이 상승하였다.

주제어 : 수산아파타이트, 뼈, 하소, 구리

1. 서론

산업 발달과 도시화로 유독성 물질을 함유한 폐수의 배출은 한층 증가되고 있는 실정으로 우리나라뿐만 아니라 세계적으로 중요한 문제로 대두되고 있다. 이에 대한 적절한 처리대책은 쾌적한 지구환경의 유지·보전이라는 당면 과제

와 필수 불가분의 관계가 있다.¹⁾

국내의 4대강 및 기타 하천에 유입되는 산업폐수 중 중금속 및 특정 유해물질을 함유한 특정 폐수는 하루에 약 200만 톤 이상, 산업폐수는 640여 만 톤이 배출되고 있다.²⁾ 이중 구리는 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등에서 광범위하게 사용되고 있으며, 이러한 구리함유 폐기물이 수계

† Corresponding author : E-mail : leesm@kd.ac.kr Tel : 033-649-7535 Fax : 033-642-7635

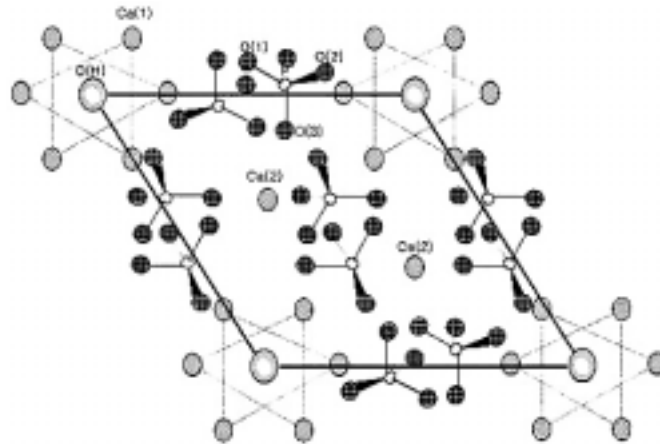


Fig. 1. Hydroxylapatite structure.

에 오염되면 먹이사슬을 통해 연쇄축적 및 직접적으로 인체 내로 흡수될 경우 아주 강한 지속성 때문에 인체에 영향을 나타낼 수 있다.³⁾ 따라서 수서 생태계를 보호하고 중금속물질에 의한 오염을 방지하기 위하여, 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다. 이중 현재까지 실용화 되었거나 연구되고 있는 것은 응집침전법, 이온교환법, 흡착법, 산화환원법, 전기분해법, 중화법 및 추출법과 같은 물리화학적 처리방법 등이 있으며, 이중 응집 침전법과 이온교환수지를 이용한 중금속 제거가 가장 널리 이용되고 있다. 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소모가 상대적으로 낮은 장점을 지니고 있으나, 처리 효율이 낮아 엄격한 규제조건에 대처하기 부적당하고 처리 부산물로 다량의 슬러지가 발생하여 슬러지 폐기처리에 많은 문제점을 발생시킨다. 이온교환수지법은 응집침전에 비하여 중금속 처리율이 높고, 저농도의 중금속이온 등 독성 물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점을 지니고 있으나 고가의 수지를 사용하여야 함으로 물질의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우, 다른 방법에 비하여 비경제적인 것으로 알려져 있다.^{4,5)} 따라서 고가의 수지를 사용함에 따른 고비용의 부담 경감은 물론 폐기물의 재활용에 따른 환경오염의 경감을 위해 재생소재 개발에 많은 연구자들이 관심을 가지고 있다.

환경소재로서 응용과 활용을 위하여 최근에 많은 연구 개발이 진행되고 있는 물질로 hydroxylapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂; HAp]가 있다. HAp는 Ca²⁺이온에 의해서 만들어지는 터널구조와 OH⁻ 이온이 존재하는 층상구조를 이루고 있다. HAp의 결정구조는 FAp (Fluorapatite)와 거의 같

으며, 육방정계에 속한다. 수산화아파타이트 결정구조는 Fig. 1에 나타난 바와 같이, Ca²⁺는 2종류 즉, Ca(1)과 Ca(2)로 구성되며 Ca(1)은 c축을 따라 상하 직선적으로 배열되어 있고, Ca(2)는 c축의 주위에 정삼각형을 형성하고 서로 60° 회전하면서 c축 방향에 겹겹이 쌓여있다. OH⁻는 Ca²⁺의 삼각형의 중심에서 c축 방향에 약간 벗어난 위치에 있다. P는 4개의 O에 둘러싸여 PO₄ 사면체를 형성하고 있다.⁶⁾

HAp는 생체친화력이 매우 우수하기 때문에 의치학 분야에서 인공뼈, 인공치아 등의 임플란트 재료로 사용되고 있으며 또한 HAp내의 Ca²⁺ 이온과 OH⁻ 이온은 다른 많은 이온들과의 치환특성을 갖기 때문에 환경 분야에서는 이온교환수지로서 중금속 제거 등에 사용되고 있다. HAp는 폐각, 폐석고, 축산폐수 및 참치뼈나 소뼈 등과 같은 폐자원으로부터 쉽게 분리 및 사용할 수 있어 폐기물 활용이라는 측면에서 환경소재로서 많은 주목을 받고 있다.^{6~9)}

본 연구에서는 동물의 뼈가 HAp 구조로 형성된 점을 이용하여 HAp 합성에 따른 경제적 손실을 줄이고 음식점이나 도축장 등에서 폐기물로 다량 배출되는 동물 뼈를 재활용하기 위하여 폐기되는 각 동물뼈를 온도를 달리한 조건에서 하소하여 무기이온 교환체인 HAp를 제조하였으며, 이들을 중금속제거용 소재로서의 재활용성을 평가하기 위하여 구리이온을 함유한 인공폐수를 사용하여 다양한 반응조건에서의 회분식 실험을 실시하였으며 구리이온의 제거 특성을 규명하였다.

Table 1. Specifications of the HAp powder

Analysis Item	
Appearance	White Powder
Molecular Weight(g)	1004
CaO	50%
P ₂ O ₅	40%
Loss on dry	4.5%
Loss on ignition	9%
Granularity(325 mesh)	99% pass

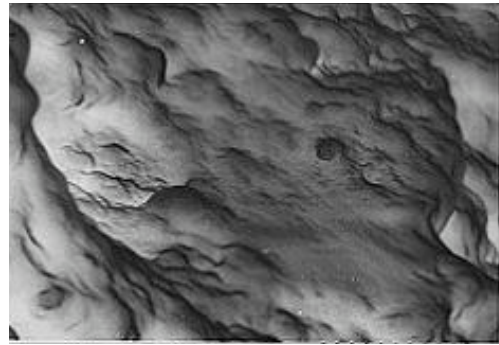
2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

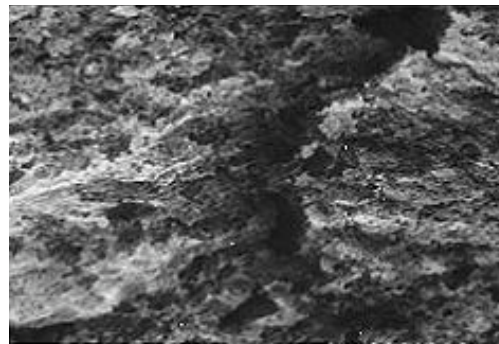
뼈는 음식점에서 폐기물로 배출되는 소뼈, 돼지 뼈, 생선 뼈를 채취하여 증류수로 세척 후 상온에서 1-2 일 건조한 후 100℃의 건조기(Samwoo, High Temp Drying Oven)로 24 시간 동안 가열시켜 수분을 완전히 제거하였다. 그리고 건조된 뼈는 200 mesh 이하로 분쇄한 후 400℃, 500℃, 600℃, 700℃로 유지된 전기로(C-MF, Electric Muffle Furnace) 내에서 각각 24 시간씩 하소시켰다. 하소된 분쇄 뼈는 막자와 막자사발을 이용하여 분말화한 후 200 mesh 이하의 분말을 실험재료로 이용하였으며 주요 성상은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

400℃, 500℃, 600℃, 700℃에서 24시간 동안 하소시켜 얻은 각 동물뼈 시료에 대한 물리화학적 특성을 조사하기 위하여 SEM, XRD 및 FR-IR 분석을 실시하였다. 하소된 동물뼈 표면의 모습을 관찰하기 위하여 주사현미경(SEM, 모델 ERA-8900FE)을 이용하여 분석하였다. 각각의 온도에서 하소된 뼈의 결정 구조와 관능기의 변화를 알아보기 위해 X선 회절 분석(Bruker, D8 Adrace)을 실시하였다. 그리고 하소 온도 변화에 따른 관능기의 변화를 조사하기 위해 FT-IR(Bruker, Tensor27) 장치를 이용하여 4,000-400 cm⁻¹ 범위에서 분석하였다. 동물 뼈에 대한 중금속 제거 실험을 위해 중금속으로는 Cu(II)를 사용하였다. 실험용 저장용액은 CuSO₄를 초순수에 녹여 제조하였다. 동물 뼈의 중금속 제거 실험은 제조된 저장용액인 10⁻¹ M Cu(II)와 이들을 희석시킨 10⁻³ M Cu(II) 용액을 125 mL의 갈색병에 100 mL씩 넣고 여기에 뼈 분말 시료 0.1 g을 투입하고 pH를 4, 7, 9로 조절 한 다음 진탕기(Kukje Shaking Incubators)에서 24시간 동안 교반시킨 후 여과한 후 원자흡광광도계(Varian Spectra AA-300)를 사용하여 분석하였다.



(a)

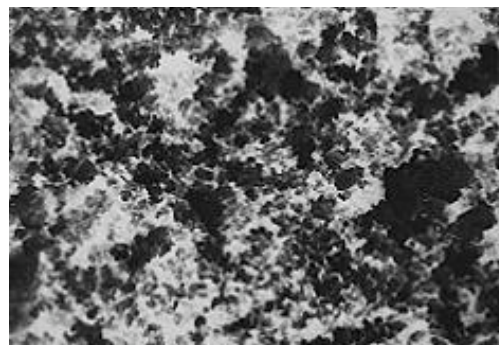


(b)

Fig. 2. SEM image of the cow bone calcined at (a) 100℃ and (b) 700℃.



(a)

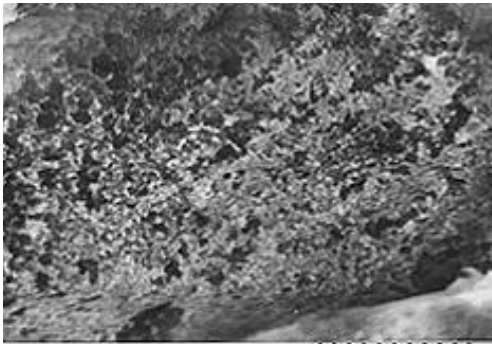


(b)

Fig. 3. SEM image of the pig bone calcined at (a) 100℃ and (b) 700℃.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM image of the fish bone calcined at (a) 100°C and (b) 700°C.

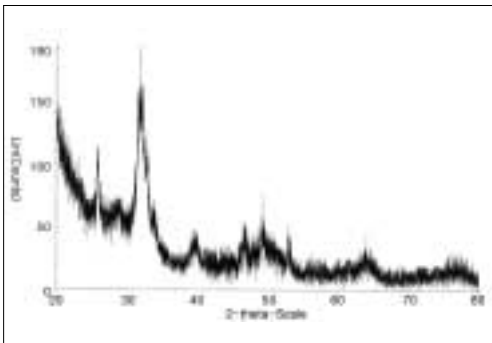
이온 교환 또는 흡착되어 빠르게 이동된 중금속 이온들의 재용출을 평가하기 위하여 중금속과 반응이 완료된 뼈를 대상으로 중금속 이온들의 재용출 실험을 수행하였다. HAp에 의해 제거된 Cu(II)의 재용출 특성을 평가하기 위해, 10^{-3} M Cu(II)와 반응시킨 후 분리 및 건조한 뼈의 일정량(1.0 g)을 HNO₃ 용액을 이용하여 pH 3, 4, 5로 조정된 초순수(0.3 L)와 일정시간(24 hr)동안 반응시켜 재용출된 Cu(II)의 농도를 측정하는 방식으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

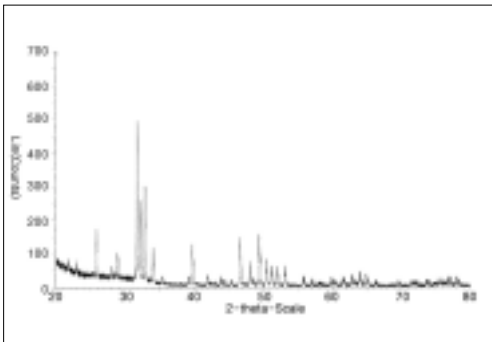
3.1. 하소온도별 제조된 hydroxylapatite의 표면특성

하소 온도에 따른 소, 돼지 및 생선뼈의 표면변화를 전자주사현미경을 사용하여 조사한 결과 Figs. 2, 3 및 4와 같이 각각 나타났다.

100°C에서 하소한 모든 뼈의 표면은 비교적 평평하고 규칙적인 모습을 보이지만 700°C에서 하소한 뼈의 표면은 세밀한 모습이면서 규칙성이 떨어지는 모습으로 변한 것을 알 수 있었다.

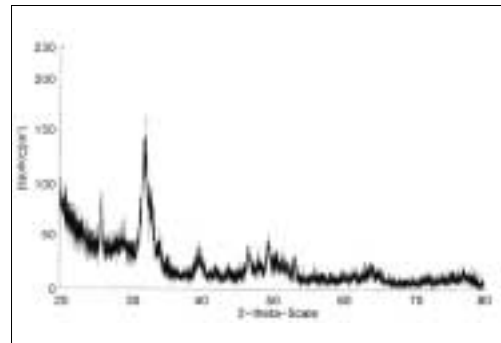


(a)

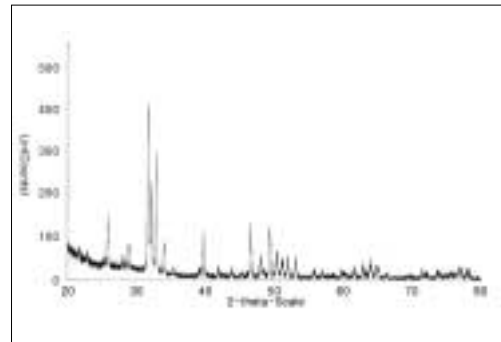


(b)

Fig. 5. XRD patterns for the cow bone calcined at (a) 100°C and (b) 700°C.

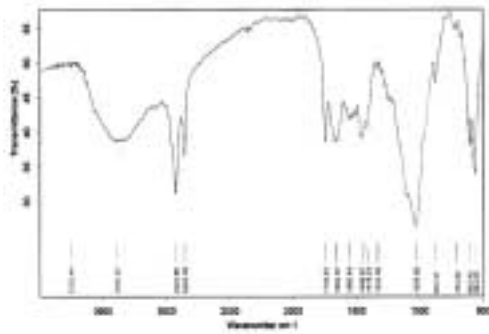


(a)

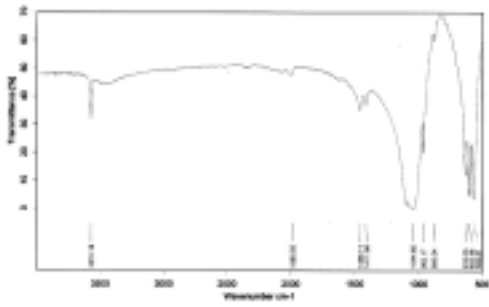


(b)

Fig. 6. XRD patterns for the pig bone calcined at (a) 100°C and (b) 700°C.

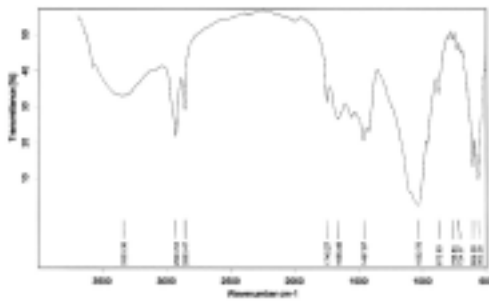


(a)

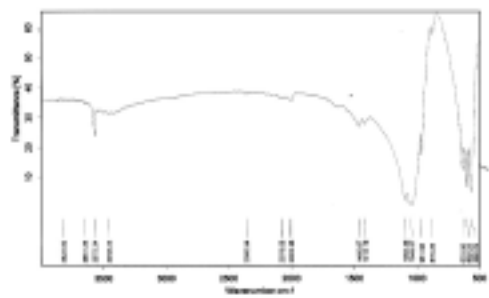


(b)

Fig. 7. FT-IR spectra of the cow bone calcined at (a) 100°C and (b) 700°C.



(a)



(b)

Fig. 8. FT-IR spectra of the pig bone calcined at (a) 100°C and (b) 700°C.

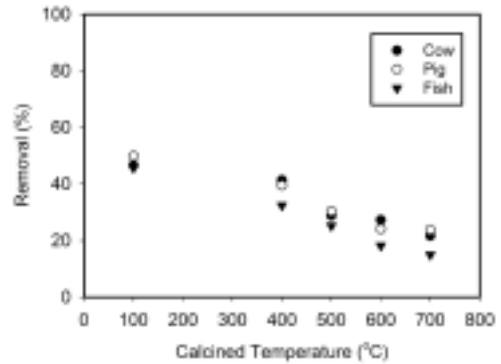


Fig. 9. Removal of Cu(II) with the hydroxylapatite (no pH control).

Fig. 5 및 6은 두 하소온도에서 얻어진 소뼈 및 돼지뼈의 X선 회절분석 자료를 각각 나타낸다. 뼈의 회절피크는 수산 아파타이트($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 주 피크인 2θ 값 25.5° (201), 31.68° (211), 33.78° (202)에서 주로 나타났다. 100°C 의 낮은 온도에서는 열처리된 시료의 회절피크는 발달한 편이 아니었지만 700°C 에서는 매우 잘 발달된 모습을 보인다. 이와 같은 현상은 열처리에 의해 무정형 상태에서 결정형으로 바뀌었음을 제시한다.

Fig. 7 및 8은 온도별로 하소된 소 및 돼지뼈의 FT-IR 분석결과이다. 100°C 에서 하소시켜 얻은 두 뼈에서는 $3,250\text{ cm}^{-1}$ 에서 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 에 걸친 넓은 범위의 흡수밴드가 나타났는데 이것은 흡착된 물에 해당하는 것으로 알려져 있다.^{10,11)} 그리고 $1,640\text{ cm}^{-1}$ 에 해당하는 흡수밴드는 HAp와 결합(association)된 물에 의한 것으로 보고되고 있다.¹²⁾ 100°C 와 700°C 에서 하소시킨 소 및 돼지뼈의 스펙트럼을 비교하였을 때 전반적으로 하소온도가 올라감에 따라 흡수밴드의 세기가 줄어들었다. 그리고 $3,250\text{ cm}^{-1}$ 에서 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 에 걸친 넓은 범위의 흡수밴드와 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 에서 $2,000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 가장 큰 밴드의 차이가 나는데 이것은 흡착된 물과 HAp내 유기물이 온도가 증가됨에 따라 사라진 것에 기인하는 것으로 여겨진다. 700°C 에서 하소시킨 소 및 돼지뼈에서는 630 cm^{-1} 과 $3,570\text{ cm}^{-1}$ 에서 OH^- 기에 의한 뚜렷한 흡수밴드가 확인되었다.

3.2. Cu(II) 제거능력

Fig. 9는 10^{-3} M Cu(II) 용액의 pH를 조절하지 않고 24 시간동안 교반시킨 후 여과하여 분석한 결과이다. 100°C 에서 하소시킨 소, 돼지, 생선뼈의 Cu(II) 제거율은 45~50%로 나타났으며, 400°C 에서 열처리한 소, 돼지, 생선뼈의 Cu(II) 제거율은 32~40%, 500°C 는 25~28%, 600°C 는 18

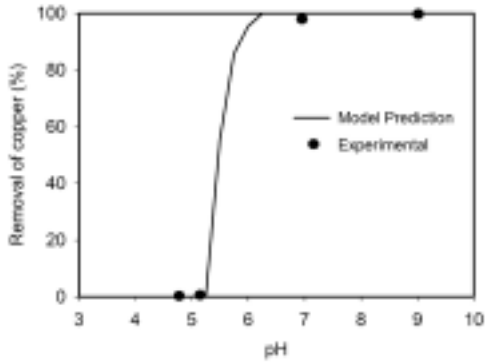


Fig. 10. Removal of 10^{-3} M Cu(II) in the absence of hydroxylapatite and model prediction by MINTEQA2 software.

~24%, 700℃는 14~21%로 점차 감소하는 경향을 보였다. 하소 온도를 높여갈수록 비표면적이 비교적 큰 무정형 형태에서 비표면적이 적은 결정형으로 바뀌어 짐에 따라 Cu(II)의 제거율이 감소하는 것으로 판단된다. 전체적으로 모든 온도조건에서 생선뼈는 다른 두 뼈에 비해 Cu(II) 제거능이 낮게 나타났다.

Fig. 10은 HAp가 들어있지 않은 Cu(II) 용액만의 바탕조건에서 pH별 구리의 제거 경향 및 지구화학종 분화시뮬레이션 프로그램인 MINTEQA2를 이용한 구리의 침전을 예상한 결과를 나타낸다. 10^{-3} M Cu(II) 용액의 초기 pH를 달리한 네 가지용액을 24 시간동안 교반시킨 후 여과하여 침전반응에 의하여 제거된 구리를 분석한 결과 최종 pH가 4.8 및 5.2에서는 침전이 발생하지 않았으나 최종 pH 7.1 및 9에서는 거의 모든 Cu(II)가 침전되는 결과를 나타내었다. MINTEQA2 프로그램을 이용한 계산에서는 pH 5.3까지는 Cu(II)의 침전이 나타나지 않았지만 pH 7 및 9에서는 모든 Cu(II)가 침전되는 모델 예측치를 보였으며 실험치와 잘 일치하였다.

Fig. 11은 10^{-3} M Cu(II) 용액의 초기 pH를 4 및 7로 조절한 후 각각의 온도에서 열처리한 뼈를 투입시켜 24 시간 동안 교반시킨 후 여과하여 분석한 결과이다. 초기 pH가 4인 경우의 회분식 실험에서 반응시간 24시간이 경과되었을 때 반응용액의 pH는 5.0~5.4로, 초기 pH가 7인 경우에는 7.5~9.4로 상승하였다. 세 종류의 뼈에 의한 Cu(II) 제거율은 초기 pH 4 (최종 pH 5.0~5.4)에서 열처리 온도 400℃까지는 큰 변화가 없이 39~56%의 제거율을 보였지만 그 이상일 때에는 제거능이 점차 감소하였다. 이러한 현상은 XRD 분석결과에서 나타난 것처럼, 100℃의 낮은 온도에서는 열처리된 시료의 경우에는 회절피크가 잘 발달되지 않은

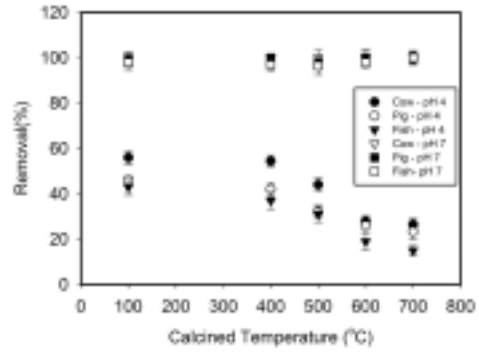


Fig. 11. Removal of 10^{-3} M Cu(II) with the hydroxylapatite.

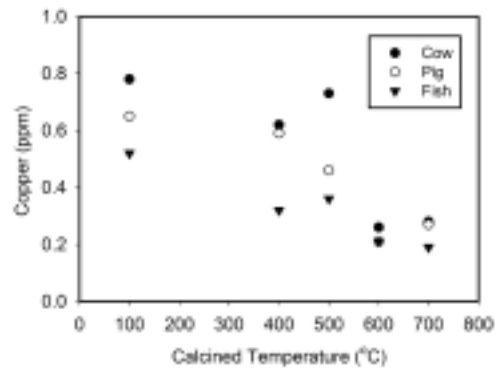


Fig. 12. Cu(II) release after exposing hydroxylapatite to acidic water (pH 3).

무정형이었지만 700℃의 고온에서 제조한 시료에서는 회절 피크가 매우 잘 발달한 결정형으로 바뀌어진 것과 관련이 있는 것으로 여겨진다. Šljivic 등¹³⁾은 HAp에 의한 Cu^{2+} 이온 제거연구에서, Cu^{2+} 이온의 제거량은 비표면적과 결정성의 발달 정도에 의해 주로 좌우되는데, 무정형의 비표면적이 큰 HAp가 Cu^{2+} 이온의 고정화에 더 크게 기여한다고 제시하였다. 한편 초기 pH 7 (최종 pH 7.5~9.4)에서는 온도를 달리하여 제조한 세 종류의 뼈 모두에서 거의 완전한 Cu(II)의 제거율을 보였다. 이러한 것은 앞의 MINTEQA2 프로그램에 의한 시뮬레이션 결과에서 예측되는 것처럼 침전반응이 주요 제거 기작으로 작용하여 나타난 현상으로 판단된다.

뼈를 넣지 않은 바탕실험에서보다 하소온도를 달리하여 만든 두 종류의 뼈를 가하였을 경우 모두에서 최종 pH 5 부근에서 구리이온 제거율이 40% 이상 부가적으로 상승하는 것을 알 수 있었다. 이는 하소된 뼈를 넣었을 경우 하소된 뼈 단위 kg 당 25.4 g 이상의 구리이온이 제거됨을 나타낸다.

3.3. 재용출

HAp에 의해 제거된 Cu(II)의 재용출 특성을 평가하기 위해, 10^{-3} M Cu(II)와 반응 시킨 후 분리 및 건조한 뼈의 일정량을 HNO₃를 이용하여 pH 3, 4, 5로 조정된 초순수와 일정 시간동안 반응시켜 재용출된 Cu(II)의 농도를 측정하는 방식으로 수행하였다. Fig. 12는 pH 3에서 용출한 결과를 나타내었다. 용출된 구리농도의 범위는 먹는 물 처리 기준인 1 ppm보다 낮은 0.19~0.8 ppm (1~5%)이었다. pH 4 이상의 용출실험에서는 구리농도가 측정 장치의 검출한계 이하로 나타났다. 이러한 결과는 HAp에 흡착된 대부분의 Cu(II) 이온이 HAp의 구조 내에서 Ca²⁺ 이온과 교환되어서 안정하게 존재하기 때문에 재용출이 되지 않는 것으로 판단된다. 이 등¹⁴⁾은 HAp에 의한 여러 가지 양이온형 중금속 이온 제거연구에서 중금속을 가하지 않은 HAp만을 증류수에 가한 바탕 실험과 비교시 Ca²⁺이온의 용출량이 증가되는 것으로서 HAp에 의한 중금속 제거는 이온교환반응으로 진행되는 것을 제시하였다.

4. 결론

- 1) 하소 온도를 높여갈수록 세 가지 동물뼈로 만든 HAp 모두 광물질이 무정형에서 결정형으로 바뀌어짐에 따라 Cu(II)의 제거능이 감소하였으며 모든 온도조건에서 생선뼈는 다른 두 뼈에 비해 Cu(II) 제거능이 낮은 결과를 나타내었다.
- 2) Cu(II) 제거 실험 결과 최종 pH가 5.0~5.4에서는 37~55%의 제거율을 보였고, pH 7 이상에서는 거의 100%가 제거되는 경향을 보였다. 이는 pH가 높아짐에 따른 Cu(II)의 침전반응이 부가적으로 수반되어 나타난 결과라고 판단된다.
- 3) 10^{-3} M Cu(II)과 충분히 반응된 뼈의 pH별 재용출 실험 결과, pH 3에서는 용출된 구리농도의 범위는 먹는 물 처리 기준인 1 ppm보다 낮은 0.19~0.8 ppm(1~5%)이었다. pH 4 이상에서는 구리의 용출량이 측정 장치의 검출한계로 이하로 나타났다. 이러한 결과는 대부분의 Cu(II) 이온이 HAp의 구조 내에서 Ca²⁺ 이온과 교환되어서 안정하게 존재하기 때문에 재용출이 되지 않는 것으로서 동물뼈를 재이용함에 따른 안정성이 충분히 확보됨을 제시하는 것이다.

KSEE

사 사

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI05-01-02) 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Patterson, J.W., Wastewater Treatment Technology, Ann Arbor Science, MI(1975).
2. 윤영상, 최순범, 원성욱, "중금속 폐수처리를 위한 기술개발현황 및 장단점 분석," 환경공학연구정보센터 Part I, **3(7)**, 68~85 (2004).
3. 이학성, 서정호, 이경래, 윤태경, "해조류를 충전한 고정층 칼럼에서 중금속 이온의 연속적 흡착," 대한환경공학회지, **25(7)**, 832~837(2003).
4. 김근한, 이일영, 최봉중, 이승목, 김승호, "수산물과 불가사리를 이용한 폐광폐수처리," 대한환경공학회지, **24(3)**, 489~497 (2002).
5. 김명진, 안규홍, 정예진, "토양에서의 비소흡착, 반응속도 및 흡착평형," 대한환경공학회지, **25(4)**, 407~414(2003).
6. 이무성, 나춘기, 이미숙, 김옥배, 김문영, "중금속 오염 정화용 무기 이온교환체로서 천연 수산아파타이트(동물뼈)의 재활용성에 관한 연구," 한국폐기물학회지, **15(1)**, 66~75(1998).
7. 유상운, "Hydroxyapatite 결정화법에 관한 기초연구 및 축산폐수에의 적용," 부산대학교 석사학위 논문, (2000).
8. Furuta, S., Katsuki, H., and Komarneni, S., "Porous hydroxyapatite monoliths from gypsum waste," *J. Mater. Chemistry.*, **8**, 2803~2806(1998).
9. 최진삼, 이창국, 전유진, 변희국, 김세권, "참치뼈에서 추출한 hydroxyapatite를 이용한 세라믹 복합체 및 Glass-Ceramics의 특성," 한국공업화학학회지, **10(3)**, 334~339(1999).
10. Joris, S. J., and Amberg, C. H., "The nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatite. II. Spectroscopic studies of calcium and strontium hydroxyapatites," *J. Phys. Chem.*, **75**, 3172~3178(1971).
11. Thamaraiselvi, T. V. Prabakaran, K., and Rajeswari, S., "Synthesis of hydroxyapatite that mimic bone mineralogy," *Trends Biomater. Artif. Organs*, **19(2)**, 81~83(2006).
12. Fowler, B. O., Moreno, E. C., and Brown, W. E., "Infra-red spectra of hydroxylapatite octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate," *Arch. Oral. Biol.*, **11**, 477~492(1966).

13. Šljivić, M., Smičiklas, I., Plećas, I., and Mitrič, M., "The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu^{2+} ions," *Chem. Eng. J.*, **148**, 80~ 88 (2009).
14. Lee, C. K., Kim, H. S., and Kim, J. H., "The removal of heavy metals using hydroxylapatite," *Environ. Eng. Res.*, **10**, 205~212 (2005).