

지르코늄 메조기공 구조체를 이용한 수중의 인 제거

The Phosphorus Removal from Water by Zirconium Mesoporous Structure

이병천¹ · 이관용¹ · 이상협^{1,*} · 최용수¹ · 박기영²

Byoung-cheun Lee¹ · Kwan-yong Lee¹ · Sang-hyup Lee^{1,*} · Yong-su Choi¹ · Ki-Young Park²

1 한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터
2 건국대학교 사회환경시스템공학과/차세대환경기술센터

(2005년 5월 2일 논문접수; 2005년 7월 25일 최종 수정논문 채택)

Abstract

This study was designed to investigate the fundamental aspects of a possible recovery of phosphorus strategy from wastewater by using the zirconium mesoporous structured materials as a new type of ion exchangers. Zirconium mesoporous structure material was synthesized by hydro-thermal synthesis. The synthesized zirconium mesoporous structure was examined by X-ray diffraction (XRD) and Transmission electron micrograph (TEM). From the results of XRD and TEM, it was found out that hexagonal mesoporous structure, pore size was about 47Å, was synthesized. Experimental results showed that the complex of zirconium sulfate tetrahydrate and surfactant micelles had very high ability for capture of phosphorus. The amount of phosphate ions exchanged into the solid was as great as 3.4mmol/g-ZS. And the ion exchange reaction was occurred between PO_4^{3-} and SO_4^{2-} and also between PO_4^{3-} and OH^- . Therefore, it is possible to get the higher removal efficiency than other ion exchange media and adsorbent.

Key words: Mesoporous structure, phosphorus, ion exchange, adsorption, zirconium

주제어: 메조기공 구조체, 인, 이온교환, 흡착, 지르코늄

1. 서론

인은 호소 부영양화의 주요 원인 물질로 지금까지 인을 수중으로부터 효과적으로 제거하기 위하여 많은 처리공법이 개발되어 왔다(Bashan, 2004; Kwon, 2004; 차월석, 2003; Lee, 1999). 또한 인은 자연계의 느린 순환과정으로 인해 석유와 마찬가지로 고갈

위험성으로 인해 인 회수 및 재생에 관한 관심이 날로 증가하고 있다(김용호, 2005; 김종석, 1997; 이승환, 2004; 장훈, 1999; 김민수, 2004). 이로 인해 인의 회수 및 재생에 관한 연구가 유럽과 일본을 중심으로 활발하게 진행되고 있다(Tomotake, 2002). 인 제거 공정으로는 크게 물리·화학적 방법과 생물학적 방법이 있는데 물리·화학적 방법은 많은 약품비 소

*Corresponding author Tel: +82-2-958-6945, Fax: +82-2-958-5839, E-mail: yisanghyup@kist.re.kr (Lee, S.H.)

요 및 과량의 잉여 슬러지 발생 등의 해결해야 할 문제가 있으며, 생물학적 방법은 미생물의 사용으로 인해 안정적인 수질의 확보 및 유지 관리가 어렵다는 단점이 지적되어 왔다(김민수, 2004). 또한 생물학적 처리 공정에서는 발생된 슬러지로부터 인의 회수가 현실적으로 어렵다. 따라서 슬러지 과다 생산을 막고 보다 높은 효율의 인 제거를 실현하고 동시에 고효율의 회수 방안에 대한 관심이 높아지고 있는 시점이다.

지르코늄은 인에 대하여 높은 친화도(high affinity) 특성을 가지고 있으며 메조 크기(meso scale)의 기공을 형성함으로써 반응 비표면적을 기존의 흡착제보다 높게 유지할 수 있어 표면 반응 효율을 향상시킬 수 있다(Wu, 1998; Ciesla, 1996). 또한 구조체 내에 인과의 높은 이온 교환 강도를 가진 원소를 도입함으로써 높은 표면 반응과 함께 고효율의 이온교환 반응을 이론적으로 유도할 수 있다(Iwamoto, 2002). 또한 지르코늄 메조 기공 구조체의 경우, 구조체로부터 제거된 이온의 이론적 회수가 가능하다. 이와 함께, 지르코늄은 지각 성분의 주요 구성 성분으로 인체에 무해한 무기 원소 가운데 하나이다. 따라서 지르코늄 메조 기공 구조체를 통한 인의 제거와 함께 회수 및 재생이 가능할 것으로 추정된다. 이를 통하여 고갈 자원인 인의 효과적인 활용 및 확보를 위한 대안으로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

수중으로부터 비소이온 제거를 위하여 지르코늄 메조구조체를 적용한 연구결과가 보고 되어 있으며 이 연구에서는 비소이온의 제거 및 회수는 지르코늄 메조 구조체 내의 황산이온(SO_4^{2-})과 수중의 비소이온 As(V) 가 이온교환 되는 성질을 이용한 것으로 보고하고 있다(Iwamoto, 2002). 지르코늄 메조구조체의 비소이온에 대한 공존영향 물질로서는 인이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 보고하고 있으며 비소이온의 흡착량을 상회하는 경우도 관찰된 것으로 보고하고 있다.

이와 같은 배경으로부터, 본 연구에서는 인 이온의 보다 효율적인 제거가 가능한 지르코늄계 메조기공 구조체(zirconium meso porous structure: 이하 ZS)를 합성하여 인 이온의 제거에 적용해 보았다. 합성된 매체는 MCM-41과 같이 메조 크기(meso scale)의 다공성질로서 매우 규칙적으로 배열된 메조기공 구조체

이다. 이 ZS를 이용하여 표면흡착 반응과 이온교환 반응에 의하여 수중으로부터 고효율의 인 제거 가능성을 확인하고자 하였다. 또한 수중으로부터 ZS에 의한 인 제거 효율 및 메커니즘을 관찰하여 기존의 흡착제 및 이온교환제와 비교 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 지르코늄 메조기공 구조체(Zirconium Meso Porous Structure: ZS) 합성

ZS의 제조 방법은 아세틸트리메틸암모늄브로마이드(Hexadecyltrimethyl-ammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Alrich사 제조) 2.5g(6.87mmol)을 증류수 85g에 용해시켜서 황산지르코늄4수화물(Zirconium sulfate tetrahydrate, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich사 제조) 4.55g(0.0128mol)을 증류수 15g에 용해시켜서 혼합하였다. 무색의 고형 침전을 일으킨 이 혼합물을 실온에서 2hr 동안 강한 교반을 행하였다. 교반 후 Autoclave 또는 Convection oven에서 100°C , 48hr의 조건에서 수열합성(Hydrothermal synthesis)을 행하였다. 합성이 종료되면 침전생성물을 여과하여 증류수로 50mL씩 5회에 걸쳐서 합성되지 않고 남아있는 미반응 계면활성제를 제거하기 위하여 세정을 하고, 80°C 에서 4hr 건조하여 ZS 분말을 제조하였다(U. Ciesla, 1996; J.S. Reddy, 1996). 합성된 ZS 분말은 균일한 입도 분포를 유지하기 위하여 분쇄하여 300mesh sieve로 분리하여 사용하였다.

2.2. 지르코늄 메조기공 구조체의 결정 확인

합성 반응에서 육각 메조 구조체(hexagonal meso structure)의 결정 생성을 확인하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray diffraction analysis: DMAX-2500, RIGAKU)을 행하였고 메조구조체 생성을 확인하기 위하여 TEM(Transmission electron microscope: CM 30, Philips) 결정 구조 촬영을 수행하였다.

2.3. 황산이온(SO_4^{2-})과 인산이온(PO_4^{3-})의 이온교환반응

지르코늄 메조 기공 구조체 내의 황산이온과 수중의 인산이온과의 이온교환 반응 발생을 확인하기 위하여 반응 전 · 후 ZS 분말의 FT-IR(Infinity Gold FT-

IR 60AR, Thermomattson)을 측정하였다. 이 방법은 시료를 KBr과 섞어 박막을 제조하여 FT-IR spectra로 분석을 행하였으며, 측정범위는 $400 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ 이었다. 각 이온의 농도측정은 이온교환 반응이 끝난 후 시료를 $0.45 \mu\text{m}$ membrane 필터로 여과하여 IC(Ion chromatography, DX-120, DIONEX)로 PO_4^{3-} -P와 SO_4^{2-} 이온농도를 분석하였다.

2.4. ZS, 흡착제 및 이온교환수지의 이온교환 실험

합성된 ZS 분말의 인 제거를 확인하기 위한 실험을 수행하였다. 실험조건으로 ZS 중량 400mg, 용액 부피 60mL로 하여 샘플링의 개수만큼 삼각플라스틱에 취하여, 온도 298 K 항온실에서 200rpm으로 24시간까지 교반하였다. pH는 조정하지 않은 상태인 4.7로 하였으며, 인산표준용액은 무수인산칼륨(anhydrous potassium phosphate, K_2HPO_4)을 용해시켜서 초기농도를 1544mg/L 로 실행하였다. 이온교환 반응시간은 일정시간 간격으로 샘플링 하여 24시간까지 하였다. 채취한 시료는 $0.45 \mu\text{m}$ membrane 필터로 여과하여 IC로 PO_4^{3-} -P와 SO_4^{2-} 이온농도를 분석하였다.

비교 흡착제로는 Zirconium oxide(ZrO_2), Lanthanum Carbonate Hydrate(99.9% $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$), Lanthanum Hydroxide(99.9%, $\text{La}(\text{OH})_3$)를 이용하였다. 음이온교환수지는 SA 10AP(스틸렌계 강염기성, Dianon, 삼양사)와 SA 20AP(스틸렌계 강염기성, Dianon, 삼양사)를 사용하여 인 제거능을 비교 실험 수행하였다.

3. 실험결과

3.1. 인 제거를 위한 지르코늄 메조 기공 구조체 생성 확인

먼저 육각구조의 메조기공 구조체의 생성여부를 확인하기 위하여 X-선회절분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1로부터 알 수 있듯이 모두 동일하게 Hexagonal 메조구조체의 특성 피크인 (100), (110) 및 (200)의 세 개의 피크를 Autoclave의 경우는 2.18° , 3.6° , 4.24° 인 10° 이하에서 확인할 수 있었다. 또한 Convection oven의 경우는

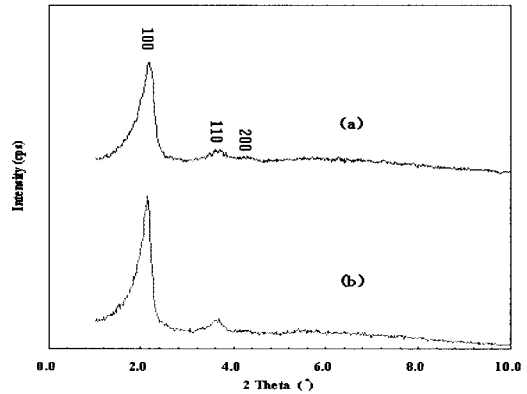


Fig. 1. Typical X-ray diffraction patterns of ZS synthesized with autoclave (a) and convection oven (b).; Autoclave: $2\theta = 2.18^\circ$ (100), $2\theta = 3.60^\circ$ (110), $2\theta = 4.24^\circ$ (200); Convection oven: $2\theta = 2.14^\circ$ (100), $2\theta = 3.68^\circ$ (110), $2\theta = 4.16^\circ$ (200).

2.14° , 3.68° , 4.16° 에서 확인할 수 있었다. 낮은 각도로서 가장 강도가 큰 것이 (100)면이고, 이어서 (110) 및 (200)면을 나타낸다. 육방단위격자(hexagonal unit cell)를 가정하여 이를 실험데이터와 비교하여 보려면, (100)면의 d-면 간격(spacing) (d_{100})을 기준으로 하여 다음과 같은 계산결과에 의하여 육방배열(hexagonal arrangement)인지를 확인할 수 있다.

$$d_{100} = a_0 \times \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0$$

$$d_{110} = a_0 \times \sin 30^\circ = 0.5 a_0$$

$$d_{200} = 0.5 d_{100} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0$$

일반적으로 메조기공 구조체에서 기공의 크기를 XRD로 확인해 보았다. 2차원 육각 벌집구조에서 각 벌집의 중심 사이의 반복거리 a_0 은 d_{100} 을 이용하여 구할 수 있으며, 반복거리 a_0 은 $a_0 = 2/\sqrt{3} \times d_{100}$ 이다. 기공의 직경은 반복거리 a_0 에서 기공 벽의 두께를 제하면 계산이 가능하다. 이 때 기공벽의 두께는 같은 물질일 경우 같다고 볼 수 있기 때문에 d_{100} 의 크기로서 기공의 직경을 비교할 수 있다(Lyu, et al., 1999). 이러한 방법으로 계산한 Autoclave의 a_0 의 크기는($d_{100} = 40.49$) 46.7\AA 이었으며, Convection oven의 경우는 a_0 의 크기는($d_{100} = 41.25$) 47.6\AA 으로서 두 물질은 유사한 기공크기를 가지면서 메조 구조체를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

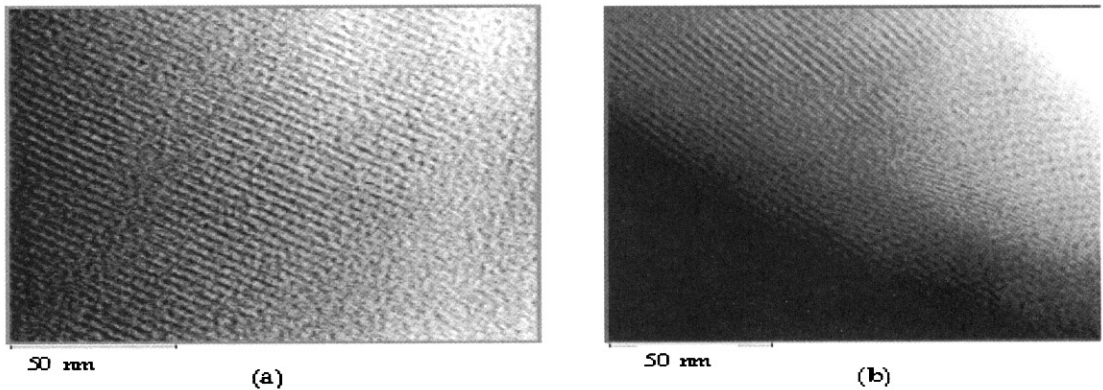


Fig. 2. Transmission electron micrograph of ZS synthesized with zirconium sulfate tetrahydrate and hexadecyltrimethyl ammonium bromide as surfactant at 100°C for 48hr; (a) perpendicular to the channels, (b) parallel to the channels.

메조기공 구조체의 생성을 확인하는 또 하나의 방법으로 TEM 미세구조 촬영 방법이 일반적으로 적용된다고 알려져 있다(Ciesla, 1999; J.S. Beck, 1992). Fig. 2는 100°C에서 48hr 동안 합성된 지르코늄 메조기공 구조체 ZS의 TEM 사진결과이다. 사진 결과로부터 알 수 있듯이 일정하게 규칙적인 형태의 결정이 생성된 것을 확인할 수 있다. Fig. 2의 (a), (b)에서 공통적으로 기공에 수직하여 결정이 이루어진 것을 확인할 수 있으며, (b)의 일부에서는 기공과 평행하여 긴관이 가지런히 나열되어 벌집모양의 구멍이 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 김동준 등(2003)의 결과와 유사한 것으로 나타났다.

3.2. ZS 구조체의 인산 이온의 제거 특성 확인

먼저 ZS 구조체에 의한 수중으로부터 인의 제거 반응을 확인하기 위하여 수중의 인산이온 제거 확인을 위한 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 ZS의 이온교환 반응에 의해 경과시간에 따른 ZS g당 제거된 인의 량을 나타냈다. 반응시간 약 3시간 경과 후에는 평형상태에 도달하여 최대 3.4 mmol-P/g-ZS의 평형농도를 관찰할 수 있었다. 이로부터 합성된 ZS는 인 제거를 위하여 효과적인 매체임을 관찰할 수 있었다.

3.3. 인산이온과 황산이온의 이온교환 반응 발생 확인

합성한 ZS를 인산이온 농도가 0~1292mg/L의 농도 범위에서 이온교환 반응을 행하였다. 이온교환반

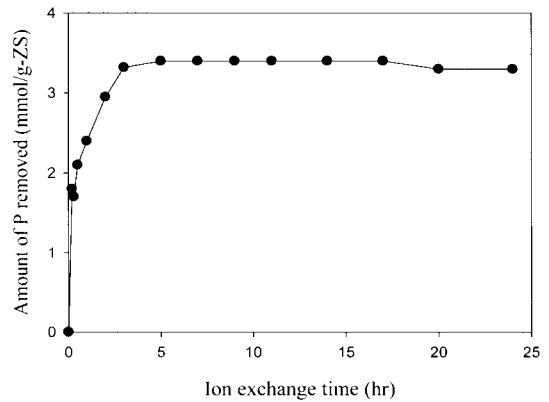


Fig. 3. Ion exchange kinetics of phosphorous on the ZS.

응 후의 ZS를 건조하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하여 각 이온기의 증감을 확인하였다. 즉, ZS에 이온교환 반응에 의하여 인이 도입되었을 때 초기 수용액의 인 농도가 증가할수록 이온교환량의 증가로 SO_4^{2-} 이온기의 피크는 감소하고 HPO_4^{2-} 이온기의 피크가 증가하고 있는 것을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에서 나타난 바와 같이 인이 도입되지 않은 ZS (a)에 비하여 인산 용액농도가 261mg/L (b), 659mg/L (c), 1292mg/L로 처리된 (d)으로 갈수록 파장 1020cm^{-1} 에서 HPO_4^{2-} 이온농도의 증가로 급격히 증가하는 것을 확연하게 확인할 수 있다. 이때 이온교환과 함께 OH^- 이온기는 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며 이 결과는 지르코늄 페라이트($\text{ZrFe}_2(\text{OH})_8$)가 이온교환 작용으로 OH^- 이온기와 이온교환 하는 것과 마찬가지로 ZS에서도 OH^- 이온기와 HPO_4^{2-} 이온기가 이

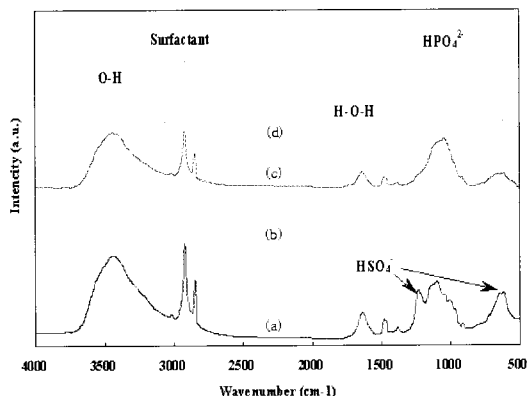


Fig. 4. FT-IR spectra of ZS(a) and treated with phosphate solution of 261mg/L(b), 659mg/L(c) and 1292mg/L(d).

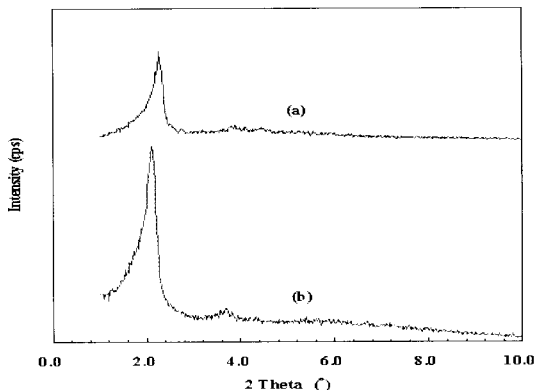


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ZS (b) and treated in phosphorous solution of 1292mg/L (a).

온교환이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 즉 ZS 중의 SO_4^{2-} 및 OH^- 이온기가 동시에 이온교환 하는 것을 알았다. 즉, 메조구조체인 ZS중에 이온교환작용에 의하여 인이 도입된 것을 확인할 수 있었다.

ZS에 대하여 이온교환 후의 결정 구조적 변화를 확인하고자 반응 전·후의 X-선 회절분석을 하여 Fig. 5에 나타냈다. 그 결과 XRD 패턴에서 피크의 강도가 크게 줄어드는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 SO_4^{2-} 이온과 PO_4^{3-} 이온의 이온교환으로 Zr과의 결합력이 큰 인산이온과 결합함으로써 구조가 수축된 것으로 판단된다. 이때, $d_{100} = a_0 \times \sin 60^\circ = \sqrt{3}/2 a_0$ 에 의하여 mesoporous 물질에서 pore의 크기를 XRD로 확인하였다. 즉, 2차원 육각 벌집구조에서 각 벌집의 중심 사이의 반복거리 a_0 은 d_{100} 을 이용하여 구할 수 있다. 인산이온으로 이온교환 반응시킨 ZS의 a_0 의 크기는($d_{100} = 38.71$) 44.7\AA 으로서 원래의 ZS의 a_0 크기는($d_{100} = 40.49$) 46.7\AA 보다 감소한 것을 알 수 있다. 이때 인산용액 농도 20mmol/L에서 24시간 반응시킨 후의 ZS를 건조시켜 TEM 사진으로 확인된 결정상태를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 결론적으로 Fig. 6을 Fig. 2와 비교하였을 때, Fig. 6에는 인산용액과의 반응으로 ZS 표면에 ZS이외의 다량의 이물질(즉, 인산용액)이 ZS 표면에 부착되어 많은 층을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 그렇지만, 여전히 ZS의 결정은 계속 유지되는 것을 볼 수 있으며, 그 결정은 오히려 더 뚜렷하게 형성하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Peng Wu 등(Chemistry Letters, 1998)의 논문

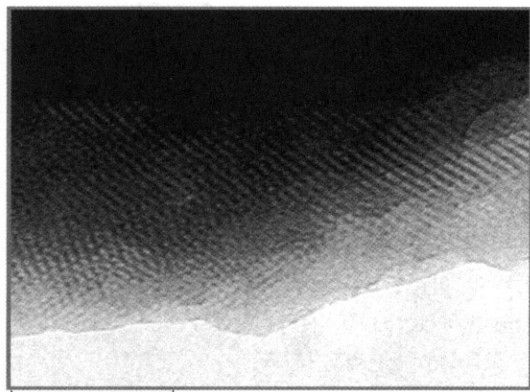


Fig. 6. Transmission electron micrograph of ZS treated with phosphate solution of 1292mg/L.

에 의하여 자세하게 밝혀진 바와 같이 유사하게 Hexagonal mesostructure ZS는 상온에서 0.01~2M의 인산 용액으로 처리한 결과, Hexagonal structure 특성이 향상되며, 소성 후에는 BET 표면적은 증가하는 것으로 보고하고 있다.

또한 ZS 구조체에 의한 이온교환반응이 일어날 때 ZS에 도입된 PO_4^{3-} 와 함께 이온교환으로 용출되는 SO_4^{2-} 의 농도를 측정하여 아래의 Fig. 7과 같은 결과를 관찰할 수 있었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 Introduced P (mmol/g-ZS) 또는 Released S (mmol/g-ZS) < 1.2에서는 거의 1:1의 비율로 이온교환이 일어나는 것을 알 수 있으며, Introduced P (mmol/g-ZS) 또는 Released S (mmol/g-ZS) > 1.2에서는 용출되는 량

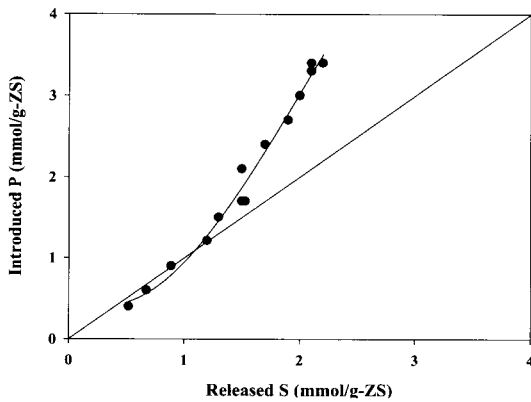


Fig. 7. Correlation between the amount of S released and that of P introduced.

은 일정하지만 도입되는 인의 양이 증가하고 있다. 이러한 이유는 Introduced P (mmol/g-ZS) 또는 Released S (mmol/g-ZS) < 1.2에서는 ZS 구조체 내에서 불안정한 상태에 있는 SO_4^{2-} 이온과 PO_4^{3-} 이온이 먼저 1:1로 이온교환 반응하며, Introduced P (mmol/g-ZS) 또는 Released S (mmol/g-ZS) > 1.2에서는 OH^- 와 PO_4^{3-} 이온의 이온교환이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 판단의 근거는 아래의 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 OH^- 가 이온교환과 함께 감소하고 있는 것으로부터 확인할 수 있다.

3. 4. 흡착제와 이온교환수지와 의 제거 효율 비교
 기존 흡착제와 비교실험을 하였고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있듯이 ZS 구조체는 기타 흡착제보다 높은 효율을 관찰할 수 있었다. 또한 기존 음이온 교환수지와 의 비교 실험을 행하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 hexagonal meso-structure인 ZS가 2.2 mmol-P/g-ZS의 인산이온 제거를 나타낸 반면 음이온교환수지인 SA 10AP와 SA 20AP는 각각 1.2mmol-P/g-ZS의 인산이온을 제거하여 ZS가 본 실험에서 선정한 음이온교환수지 보다 훨씬 높은 인 제거능을 가지는 것으로 나타났다. 따라서 수용액 중의 인을 제거하는데 있어서 Hexagonal 메조구조체인 ZS가 매우 유효한 것으로 나타났다.

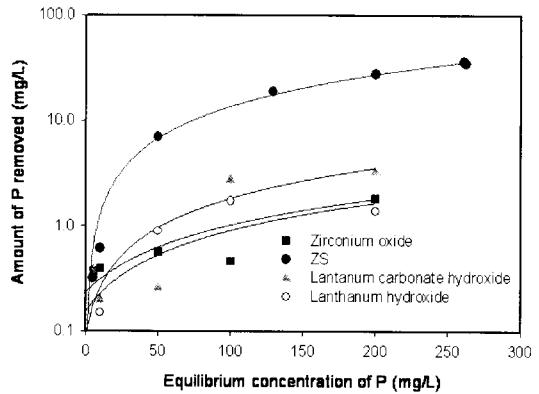


Fig. 8. Phosphate adsorption isotherm on various adsorbents and ion exchangers.

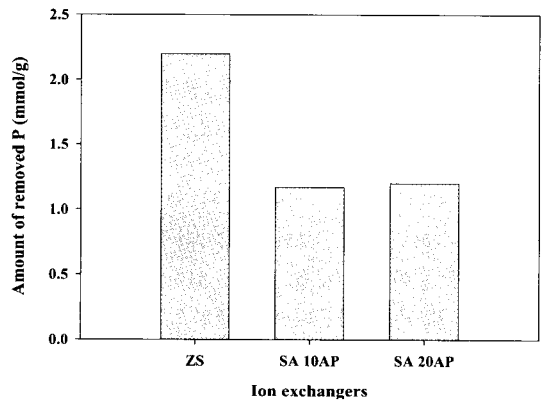


Fig. 9. Removal of phosphate on various adsorbent and ion exchangers.

4. 결 론

1) $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 계면활성제와의 혼합체를 수열합성을 통하여 지르코늄계의 육각 메조기공 구조체(ZS)를 합성하였으며 XRD와 TEM 측정 결과를 통하여 그 구조체의 생성을 확인할 수 있었으며, 생성된 메조기공의 크기는 약 47\AA 인 것으로 나타났다.

2) ZS 메조기공 구조체에 의한 이온교환 결과, 평형에 도달하였을 때 최대흡착량은 3.4mmol/g-ZS 로서 매우 우수한 인 흡착능을 가지는 것으로 나타났다.

3) ZS 메조기공 구조체에 의한 인 제거 메커니즘을 확인하기 위하여 반응 후, 용액의 이온농도와 ZS의 FT-IR 측정을 통하여 수중의 PO_4^{3-} 이온이 구조체

내의 SO_4^{2-} 및 OH^- 이온과 동시에 이온교환반응을 일으켜 고효율로 인을 제거하며, 이온교환 반응의 결과로 ZS는 더욱 안정적인 메조구조체를 형성하는 것을 알 수 있었다.

4) ZS 메조기공 구조체의 인산이온 제거 효율을 타 제거물질과 비교실험 한 결과, 기존의 흡착제 및 음이온교환수지보다 약 2배정도 높은 인 제거 효율을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2004년 환경부 “차세대 핵심 환경 기술 개발사업”의 지원으로 수행되었기에 관계 지원기관에 감사드립니다.

참고문헌

- 김동준, 유성구, 배광수, 이태진, 서길수 (2003) Periodic mesoporous organosilica의 합성에 관한 연구. *한국공업화학회*, **14**(8), pp. 1076-1080.
- 김민수, 강선홍 (2004) 난각을 이용한 폐수중의 인 제거에 관한 연구. *상하수도학회지*, **18**(2), pp. 174-180.
- 김응호, 임수빈, 정호찬, 이억재, 조진규 (2005) 완전호합형 정석탈인반응조에서 미분말 전로슬래그를 이용한 고효율 인의 회수. *한국물환경학회지*, **21**(1), pp. 59-65.
- 김종석, 유명진 (1997) 굴 껍질의 정석 반응을 이용한 하수 중의 인 제거에 관한 연구. *대한환경공학회 추계학술발표회 논문초록집*, pp. 66-70.
- 김화중, 유재철 (1997) MCM-41 분자체의 합성에 초기 pH가 미치는 영향. *한국공업화학회*, **8**(3), pp. 463-472.
- 유성구, 이두형, 서길수, 이태진 (1999) 구형 메조포어 MCM-41의 합성에 관한 연구. *한국공업화학회*, **10**(7), pp. 1096-1098.
- 이승환, 장정화 (2004) 제강 전로 및 고로 슬래그를 이용한 인 제거 기법에 관한 기초연구. *상하수도학회지*, **18**(2), pp. 137-144.
- 장훈, 강선홍 (2001) 정석탈인법의 정석재로서의 소매의 활용성에 관한 연구. *한국물환경학회지*, **17**(4), pp. 517-524.
- 차원석, 권규혁, 최형일, 이동병, 강시형, 김혜숙 (2003) 황토볼의 인 제거에 관한 연구. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(6), pp. 764-768.
- Arora, M.L., Edwin, F.B and Margaret, B.U. (1985) Technology evaluation of sequencing batch reactors. *J. WPCF*, **57**(8), pp. 56-71.
- Bashan, L.E. and Bashan, Y. (2004) Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water research*, **38**(19), pp.4222-4246.
- J. Sudhakar Reddy and Abdelhamid Sayari (1996) Nanporous Zirconium oxide prepared using the supramolecular templating approach. *Catalysis Letter*, **38**, pp. 219-223.
- J. S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker (1992) A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**(27), pp. 10834-10843.
- Kwon, H.B., Lee, C.W., Jun, B.S., Y, J.D., Weon, S.Y. and Koopman, B (2004) Recycling waste oyster shells for eutrophication control, *Resources, Conservation and Recycling*, **41**(1), pp. 75-82.
- Lee J.W, Yoo U.J. and Chung T.H. (1999) Evaluation of Organic Wastes as a Carbon Source for Improvement of the Biological Nutrient Removal. *Proceeding of Asian Waterqual '99*, pp. 487-492,
- Masakazu Iwamoto, Hirokazu Kitagawa, Yoshimasa Watanabe (2002) Higly Effective Removal of Arsenate and Arsenite Ion through Anion Exchange on Zirconium Sulfate-Surfactant Micelle Mesostructure. *Chemistry Letters*, pp. 814-815.
- Peng Wu, and Masakazu Iwamoto (1998) Anion Exchange between Sulfate Ion and Hydrogenphosphate Ion to form Mesoporous Zirconium-Phosphorus Complex Oxide. *Chemistry Letters*, pp. 1213-1214.
- Takai Tomotake (2002) 지르코늄계 흡착제에 의한 탈인 및 자원화 기술. *첨단환경 기술*, **5**, pp. 22-28.
- Ulrike Ciesla, Stefan Schacht, Galen D. Stucky, Unger, Klaus K. and Schuth, F. (1996) Formation of a Porous Zirconium Oxo Phosphate with a High Surface Area by a Surfactant-Assisted Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**(5), pp. 541-543.
- Ulrike Ciesla, Michael Froba, Galen Stucky and Ferdi Schuth (1999) Highly ordered porous zirconias from surfactant-controlled syntheses: Zirconium oxide-sulfate and zirconium oxo phosphate. *Chem. Mater.*, **11**(2), pp. 227-234.
- Weston, Roy F Inc. (1984) Emerging Technology Assessment of PhoStrip, A/O, and Bardenpho Processes for Biological Phosphorus Removal. USEPA Contract No. 68-03-3019.