

Phosphorous의 효율적인 제거를 위한 $TiOSO_4$ 고정화 Calcium Alginate Bead의 제조기법에 관한 연구

Development of the Calcium Alginate Bead Immobilized with $TiOSO_4$ for the Efficient Removal of Phosphorous

최재우 · 이승연 · 정승건 · 이상협[†]

Jae-Woo Choi · Seung-Yeon Lee · Seung-Gun Chung · Sang-Hyup Lee[†]

한국과학기술연구원 국가기반기술연구본부 물연구센터

Water Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(2010년 7월 13일 접수, 2011년 3월 21일 채택)

Abstract : Phosphorous contaminated in the effluent from sewage treatment plants can cause the eutrophication in surface water bodies. In this study, a powder of titanium oxysulfate-sulfuric acid made of ion-exchange materials was immobilized in an alginate gel and this material was examined to evaluate its phosphorous removal efficiency. Equilibrium and kinetic studies were carried out to quantify the adsorption capacity and time dependent removal rate of phosphorous. Adsorption isotherms and kinetic parameters were obtained for the entrapped titanium beads with three different methods. Equilibrium data were analyzed using Langmuir adsorption isotherm model and found to be well fitted to the model. The maximum adsorption capacity for phosphorous by the titanium bead synthesized with the solution method was 92.26 mg/g. Kinetic data followed a pseudo-second-order kinetic model. Due to the low production cost and high adsorption capacity, the titanium bead synthesized by the solution method has a potential to be utilized for the cost-effective removal of phosphorous from wastewater.

Key Words : Phosphorous, Immobilization, Alginate Bead, Titanium, Manufacturing Techniques

요약 : 인위적인 배출에 기인한 인의 축적은 지표수에서 발생하는 부영양화의 가장 큰 원인이다. 본 연구에서는 이러한 인을 제거하기 위하여 titanium oxysulfate-sulfuric acid 분말을 이온교환 물질로 하여 알지네이트 겔에 고정화시켜 수용액 상에 존재하는 인 제거 효율을 정량화하여 보았다. 본 연구에서 적용한 흡착물질의 고정화 기법은 1) 알지네이트 수용액에 흡착물질을 주입한 후 고정화시키는 것, 2) 초음파를 이용한 흡착물질의 분산 기법, 그리고 3) 수용액 상태의 흡착물질을 알지네이트 수용액과 반응시켜 고정화시키는 방법 등이다. 평형과 비평형 흡착 실험은 3가지 다른 기법으로 제작한 담체를 적용하여 진행되었으며, 이를 통해 흡착 용량과 시간에 따른 인의 제거율을 구득할 수 있었다. 평형배치 실험 결과는 Langmuir 흡착 등온선을 이용하여 분석하였으며 수용액 기법을 적용하여 담체를 제작하였을 때 92.26 mg/g으로 가장 높은 인 제거능을 나타내었다. 또한 비평형 배치 실험 결과는 pseudo-second-order kinetic 모델을 따라 분석하였으며 그 결과는 평형 배치와 유사하였다. 본 실험에서 제작한 티타늄 분말을 고정화한 담체는 기반물질의 경제성 확보와 담체 제조 기법 가운데 수용액 기법의 높은 흡착능 유지를 통하여 하·폐수에 존재하는 인을 경제적으로 제거하는데 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 인, 고정화, 알지네이트 비드, 티타늄, 제조기법

1. 서론

최근 환경오염이 심각한 사회적 문제로 대두되고 있는 가운데 이를 해결하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다. 그 중에서도 인간 생활에 가장 큰 영향을 미치는 수자원의 오염을 해결하고자 하는 노력이 활발하게 이루어지고 있다. 특히 산업폐수 및 가정 하·폐수로 인하여 배출되는 물질 가운데 유·무기 인(phosphorous)이 포함되어 있을 경우, 저류상 수중 생태계에 조류의 과다성장을 촉진하여 대기와 수중의 산소 통기를 차단, 부영양화를 초래할 수 있다. 이는 결과적으로 지표에 존재하는 수자원의 오염을 유발하게 된다.

현재 우리나라의 하수 처리는 생물학적 시스템에 주로 의존하고 있으나, 이를 이용하여 인을 완벽하게 제거하고 조류의 생성을 방지하려면 막대한 경제적 부담은 물론 처리

시간도 상당기간 소요되는 단점을 갖고 있다. 반면, 미국이나 유럽에서는 물리·화학적 처리 방법을 이용하여 하·폐수 처리에 적용되고 있는 생물학적 시스템의 단점을 보완하고 인 제거 효율을 향상시키고 있다.¹⁾ 물리·화학적 시스템으로는 이온교환법, 흡착법, 역삼투압법, 전기투석법 등의 처리 기술이 있는데, 이 가운데 이온교환법과 흡착법은 온도 및 농도의 영향에 관계없이 처리 효율이 일정하고, 처리 공정이 단순할 뿐만 아니라 흡착 기반 물질의 재생도 우수하게 이루어질 수 있는 것으로 알려져 있다.²⁾ 이러한 장점을 갖고 있는 흡착기법을 이용하여 오염물질의 제거 효율을 극대화하기 위해서는 흡착하고자 하는 오염물에 대한 반응성이 우수한 물질을 선정하여야만 한다. 또한 흡착제와 오염물질이 반응하여 2차적인 새로운 독성 부산물이 발생하는 일도 없어야만 한다. 이에 여러 흡착제들이 인을

[†] Corresponding author E-mail: yisanghyup@kist.re.kr Tel: 02-958-6945 Fax: 02-958-5839

제거하기 위한 물질로서 사용되었으나, 최근 지르코늄을 이용하여 일정한 크기의 메조 기공 구조체를 형성, 인에 대한 흡착제로 적용하여 우수한 효율을 얻은 바 있다.³⁾ 그러나 기반 물질로 사용되는 지르코늄(zirconium : Zr)을 상용화하기에는 경제성 측면에서 문제점을 갖고 있다.

한편, 유기물 흡착에 있어 활성탄, 그리고 중금속 처리에 있어 제올라이트와 같은 물질들은 실제 오염물질 처리공정이나 현장에 직접적으로 적용하기에는 몇 가지 해결해야 할 것이 있다. 흡착의 효율을 높이기 위하여 입자의 크기를 작게 할 경우에는 분산이나 회수에 있어 문제점을 나타내고, 이를 방지하기 위하여 입자를 크게 할 경우에는 흡착효율이 떨어지고 열탈착과 초음파를 이용하여 재생공정에 적용하게 되면 입자의 파쇄가 발생하게 되어 앞서 언급한 분산, 회수와 같은 문제를 야기하게 된다.^{4,5)}

본 연구에서는 다당류에 속하는 알지네이트를 이용하여 bead를 생성, 이온교환 및 흡착 기작을 통해 인을 제거하고자 하였다. 이 물질은 미역, 다시마 등과 같은 갈조류와 해조류의 세포벽을 구성하는 주요 성분으로서 다당류(poly-saccharide)의 일종이다. 알지네이트는 차가운 물에는 녹지 않는 유기산이다. Na⁺, Ca²⁺, K⁺, NH⁴⁺ 등의 양이온과 반응하면 알지네이트에 존재하는 카르복실기와 정전기적 인력이 발생하여 겔을 형성하지만,^{10,11)} 대부분의 겔이 물에 쉽게 용해되며 강한 친수성을 지니게 된다. 하지만 Ca²⁺에 의하여 생성된 겔은 수용성이 매우 낮은 편이다. 알지네이트를 이용한 흡착물질의 고정화 기법은 하·폐수처리에 있어 경제적이고 그 자체로 중금속과 같은 무기 오염물질이 제거 가능하다는 부분에서 큰 장점을 갖고 있다.⁶⁻⁸⁾ 이러한 고정화 물질을 이용하여 제조된 흡착제의 경우, 하·폐수 처리공정에 성공적으로 적용되기 위해서는 고정화 물질의 종류와 농도, 이온교환에 사용되는 고정화될 기반 물질, 그리고 형성된 담체의 경도 등 다양한 조건을 고려하여야 한다.⁹⁾

본 연구에서는 수중에 존재하는 인(phosphorous)을 효율적으로 제거하기 위하여 기존 연구에서 우수한 성능을 나타냈지만 경제성 확보에 실패한 지르코늄과 유사한 특성을 같은 티타늄 기반의 흡착제를 제작하였다. 또한 TiOSO₄ 고정화 담체의 최적 제조기법을 찾아내기 위하여 다양한 고정화 기법을 비교·분석하여 보았다.

2. 실험방법

2.1. 3가지 type의 TiOSO₄ bead 제조방법

알지네이트를 이용하여 제조한 bead에 이온교환 물질로써 티타늄계 설페이트(titanium oxysulfate-sulfuric acid complex hydrate, TiOSO₄)를 주입하여 bead 표면에 고정화시켜 주었다. 알지네이트에 흡착물질을 고정화시키는 방법의 변화에 따라 bead 표면에 고정화 되는 TiOSO₄ 양의 변화가 발생하여 phosphorous의 흡착 효율에 영향을 줄 것으로 예상되어, 3가지 다른 기법을 이용하여 TiOSO₄를 고정화시켜 주

었다.

우선 기존의 많은 연구자들에 의해 알려져 있는 방법으로, 알지네이트 수용액을 제조한 후 흡착물질을 혼합, 고정화 시켜 흡착담체를 제작하였다.¹⁰⁻¹²⁾ 두 번째로는 알지네이트 수용액을 제조한 후 TiOSO₄ powder와 혼합하면서 물질의 고른 분산을 위하여 초음파를 이용, 흡착물질이 고르게 분포할 수 있도록 담체를 제조하였다. 그리고 세 번째 방법으로는, TiOSO₄를 증류수에 용해시켜 수용액 상태로 만든 후 알지네이트 powder를 혼합하여 담체를 제작하여 보았다. 앞에서 언급한 알지네이트-TiOSO₄ 수용액은 염화칼슘 용액에 뷰렛을 이용하여 떨어뜨려 경화된 구형의 흡착담체를 완성하였다. 이 과정에서 염화칼슘과의 반응시간이 약 4시간 정도 경과되었을 때 경화가 가장 잘 이루어졌다. 각 경우에 있어 혼합된 물질의 양은 TiOSO₄ 5 g, 알지네이트 20 g, 증류수 400 mL, 염화칼슘 25 g이다.

경화된 bead는 탄성을 갖는 겔 형태를 유지하게 되는데, 이것의 경도를 증가시키고 단위 질량당 흡착 효율을 높이기 위하여 90℃의 오븐에서 5시간 가량 건조하여 bead 내·외부의 수분을 제거하였다. 또한 bead 표면과 내부의 연결성을 높이기 위하여 80 cmHg의 진공 오븐에서 2시간 가량 보관한 후 평형과 비평형 배치 실험에 사용하였다. 또한 SEM (Scanning electron microscope)을 이용하여 경도가 증가된 bead의 표면 형태를 확인하였다.

2.2. 평형 흡착 실험

2.1에서 제작된 3가지 종류의 bead에 대한 인 흡착 능력을 알아보기 위하여 각기 다른 농도의 인 용액에 일정량의 bead를 반응시켜 주었다. 인 용액은 potassium dihydrogen phosphate (K₂HPO₄)를 이용하여 준비하였다. 각기 제작된 bead 0.1 g을 50, 100, 150, 200, 300 mg/L의 농도를 갖는 50 mL인 용액에 주입하여 12시간 동안 반응시켰다. 반응 이후 bead의 파쇄는 관찰되지 않았으나, 수용액 상에 육안으로 발견되지 않는 구조체의 미세파편을 분리시키기 위하여 45 μm의 syringe filter를 이용하여 sample을 추출하였다. 인의 농도는 C-MAC phosphorous kit (C-MAC, Korea)와 UV spectrometer (OPTIZEN, Mecasys Co., Korea)를 사용하여 측정하였다.

각각의 경우에 있어 bead의 최대 흡착능을 구득하기 위하여 Langmuir equilibrium sorption model을 이용하였으며, equation은 (1)과 같다.

$$S = \frac{\alpha\beta C_e}{1 + \alpha C_e} \quad (1)$$

식에서 S는 평형 농도상태에서의 흡착제에 흡착된 인의 양(mg/g)을 뜻하며, α는 흡착상수(L/g)이다. β는 최대 흡착량(grams adsorbate/grams adsorbent)을 나타낸다. 그리고 C_e는 수용액 내에 잔존하는 인의 농도를 의미한다.

2.3. 비평형 흡착 실험

평형실험의 결과에 근거하여, 3가지 종류의 bead를 이용, 시간에 따른 인 흡착 양상을 알아보기 위하여 일정 농도를 갖는 인 용액에 일정량의 bead를 반응시켜 주었다.

인 용액은 2.2에서와 같이 potassium dihydrogen phosphate를 이용하여 준비하였으며, 각기 준비된 bead 1 g을 1,000 mg/L의 농도를 갖는 200 mL인 용액에 주입하여 반응시켰다. 반응 이후 정해진 시간 간격에 따라 수용액 상의 인 농도를 측정하였다. Sample의 획득 방법과 농도의 측정 방법은 2.2에서 언급한 것과 동일하게 수행되었다.

시간에 따른 인의 흡착 양상의 분석을 위하여 pseudo-second-order kinetic model을 이용하였으며, equation은 아래 (2)와 같다.¹³⁾

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

이 식에서 q_e 는 평형농도 상태에서의 흡착제에 흡착된 인의 양(mg/g)을 뜻하며, k_1 은 second-order reaction constant 이다. q_t 는 시간 t 에서의 흡착제에 흡착된 인의 양(mg/g)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 평형 흡착실험

알지네이트 용액에 흡착물질을 혼합하는 기존 담체 기법(이하 1)과 흡착물질의 고른 분산을 위하여 사용된 sonication 기법(이하 2), 그리고 흡착물질을 용해시켜 액상에 고르게 분포시킨 후 알지네이트와 혼합하는 기법(이하 3)을 이용하여 제작된 bead의 표면 형태를 SEM을 이용하여 확인하였다(Fig. 1). 단순 혼합에 의한 1의 경우보다 sonication을 이용한 2, 그리고 수용액 상태로 혼합한 3의 경우가 표면에 더 많은 $TiOSO_4$ 분말이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 건조를 통해 수분이 제거되면서 표면에 수축되어 나타난 주름 역시 3의 경우가 더 많이 발생하였음을 확인하였다. 즉, 단위 그래ם 당 담체가 갖게 되는 비표면적이 증가하여 흡착 효율이 상대적으로 증가할 수 있음을 알 수 있었다.

이러한 각각의 담체에 대하여 수용액 상의 인 제거 능력을 확인하고자 평형 배치실험을 수행하였다. 각각의 경우에 있어 최대 흡착능과 흡착 형태를 분석하기 위하여 Langmuir adsorption isotherm을 이용하였다. 1의 경우에는 19.50 mg/g, 2는 38.23 mg/g, 그리고 3은 92.26 mg/g의 최대 흡착능을 나타내었다(Table 1).

알지네이트 용액에 흡착물질을 장시간 교반한 후 염화칼슘과 반응시켜 제작한 기존 담체 제조 기법과 비교하였을 때, 2번 기법은 1.96배, 3번 기법은 4.73배의 흡착효율 증대를 확인할 수 있었다. 반면 흡착상수 α 는 1의 경우 0.1427

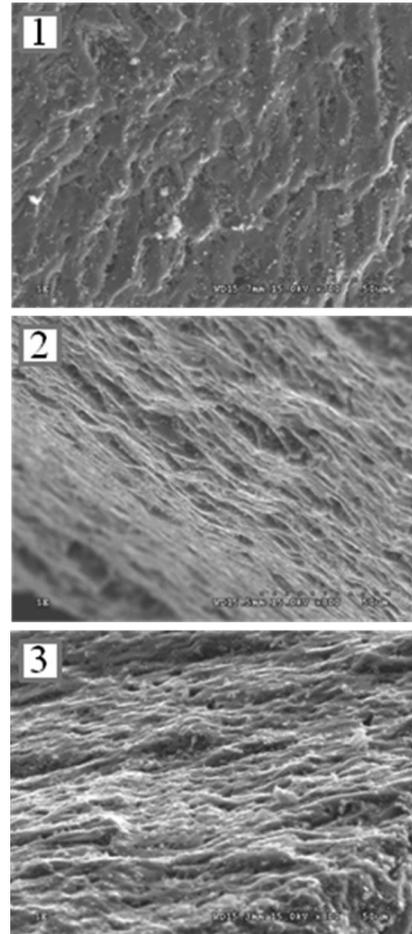


Fig. 1. SEM images of three types of beads as an adsorbent.

Table 1. Adsorption constants of the Langmuir isotherm for phosphorous

Method	Langmuir equation ($S = \alpha\beta C / (1 + \alpha C)$)			
	β (mg P/g)	α (L/mg)	R^2	SE
Conservative	19.50	0.1427	0.9667	1.3410
Sonication	38.23	0.2179	0.9850	1.5210
Solution	92.26	0.3229	0.9514	4.3573

L/mg으로 가장 크게 나타나 고농도에서 보다는 낮은 초기 농도에서 인 제거가 원활하게 일어나는 것을 확인하였다. 흡착상수는 최대 흡착량과 비교하였을 때, 정확한 배율은 아니지만 반비례 관계를 나타내었다(Fig. 2).

이 두 가지 결과를 종합해 볼 때, 저농도의 인 용액에서는 3가지 기법에 있어 큰 제거효율의 차이를 보이지는 않지만, 용액 내 인 농도가 증가함에 따라 3번 기법을 사용하였을 때 흡착 효율의 증가 폭이 가장 크게 나타남으로써 하·폐수 처리장에 본 흡착제를 적용하고자 할 때에는 3번의 경우가 가장 적절한 흡착담체 제조 기법으로 사용될 수 있을 것이다. 또한 기존의 인 제거용 흡착제들(clay mineral : 17.5 mg/g; magnetic particles : 47.83 mg/g; iron oxide tailings : 8.21 mg/g; HFO-loaded hybrid adsorbent ArsenX : 17.8 mg/g)과 단위 질량당 제거 효율을 비교하여 보았을 때

Table 2. Parameters of Langmuir isotherm model for phosphorous adsorption by five different adsorbents

Parameter	Titanium* bead	Zirconium Mesostructure ³⁾	Clay mineral ¹⁵⁾	Magnetic particles ¹⁶⁾	Iron oxide tailings ¹⁷⁾	HFO-loaded Hybrid adsorbent ArsenX ¹⁸⁾
α (L mg ⁻¹)	0.33	0.06	-	0.02	0.44	-
β (mg g ⁻¹)	92.26	51.74	17.5	47.83	8.21	17.8

* This study.

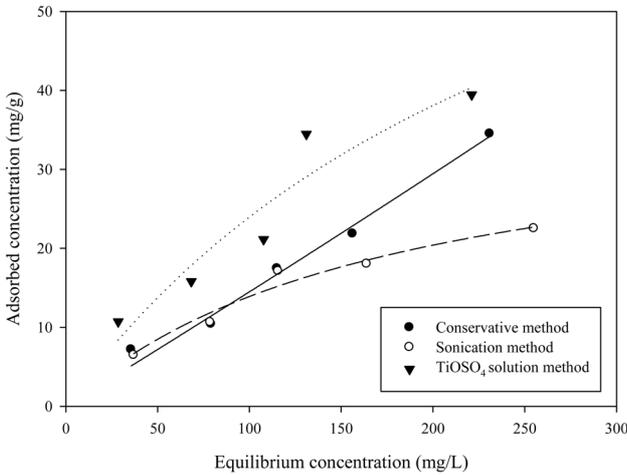


Fig. 2. Adsorption of phosphorous fitted to Langmuir isotherm on three types of beads synthesized with different methods.

도 상대적으로 높은 값을 나타내어 titanium을 이용한 인의 제거가 용이하다는 사실도 확인하였다(Table 2).¹⁶⁻¹⁹⁾

3.2. 비평형 흡착 실험

시간에 따른 수용액 상의 인 흡착 특성을 파악하기 위하여 앞서 준비한 3가지 type의 bead를 일정 농도의 인 용액과 반응시켜 그 농도의 저감을 확인하여 보았다(Fig. 3). 대부분의 흡착 반응은 50분 이내에서 이루어졌으나, 2번 기법에서는 80분 이후에 액상에서의 인 농도가 다시 증가하는 양상을 나타냈다. 즉, 1번과 3번 기법을 통해 제작된 bead는 흡착제로서 그 안정성을 보여주고 있으나, 2번은 그렇지 못했다. 3번 기법을 이용한 경우, 초기 농도에 비하여 약 40%의 농도 감소를 보이고 있으나 기존 기법인 1의 경우에는 약 23% 정도 감소되는 양상을 나타내었다.

이러한 시간에 따른 농도 저감의 형태를 흡착농도와 관련된 그림을 작성하여 pseudo-second-order kinetic model을 적용, 모델링을 수행하였을 때 얻게 되는 parameter들을 구득한 후 상호 분석하였다(Table 3). Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 반응 최종 시간에서의 흡착능은 3, 2, 1번 기법의 순서로 나타났으나, 반응 후 초기에서는 1, 2, 3번 기법의 순서로 빠르게 인을 제거하는 양상을 보였다. 이는 second-order reaction constant (k_1) 값에서도 그 경향이 뚜렷하게 나타나 있다(Table 3).

한편 실험에서 구득한 $q_{e\ exp}$ 와 모델을 통해 얻게 된 $q_{e\ mod}$ 값은 거의 유사하게 나타났으나 후자가 약간 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 모델 자체가 반응을 무한

Table 3. Parameters of pseudo-second-order model for phosphorous removal by three different methods

Method	$q_{e\ exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-second-order model		
		k_1	$q_{e\ mod}$	R_2
Conservative	16.36	0.0226	17.14	0.9900
Sonication	19.37	0.0054	22.42	0.9226
Solution	23.12	0.0017	26.75	0.9394

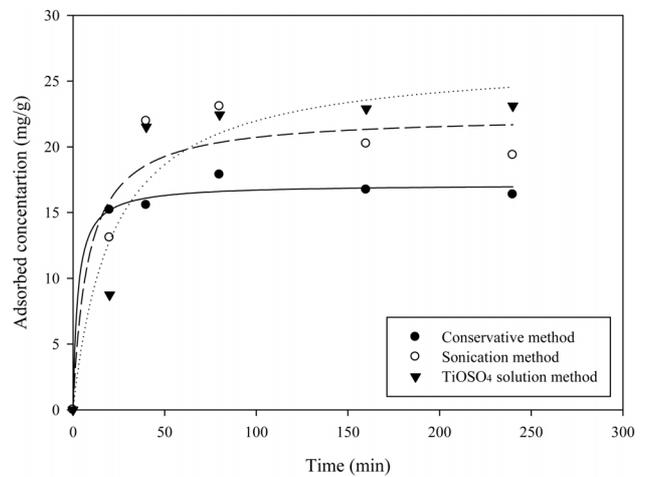


Fig. 3. Phosphorous adsorption kinetics of immobilized titanium oxysulfate by three different methods.

대의 시간까지 진행되었다고 가정하였을 때 얻게 되는 최종 흡착 농도이기 때문에 차이를 나타내는 것으로 사료된다.

3.3. 제조 기법간의 고찰

각기 1, 2, 3번의 기법을 이용하여 제작한 담체를 적용, 수중의 인을 제거하였을 때, 3번을 통해 형성된 bead가 가장 높은 제거 효율과 안정성을 보여주고 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 제조과정에 있어서도 1번의 경우에는 알지네이트 수용액 제조와 기 제조된 용액에 TiOSO₄를 혼합하는 과정에서 상당한 시간(50시간)이 소요되는 단점이 나타났고, 2번에서는 sonication을 작동하는 시간 동안 염화칼슘과 반응시키기 이전에 알지네이트 수용액이 일부 고화되는 문제점이 발견되었다. 그러나 TiOSO₄ 수용액을 이용한 3번 기법은 알지네이트가 혼합된 TiOSO₄ 용액을 제조하는데 시간을 단축할 수 있으며, sonication을 적용하지 않더라도 담체에 흡착물질이 고르게 분포할 수 있도록 bead를 제작할 수 있는 장점을 갖고 있었다. 한편, 경화된 알지네이트의 표면이 아닌 내부에 포획된 TiOSO₄가 어떻게 수용액상의 인과 반응하여 제거되는지에 대한 기작과 TiOSO₄

수용액 제조시 사용되는 최적의 농도에 대한 추가적인 연구가 앞으로 수행되어야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 bead 제조 기법을 적용하여 흡착 담체를 제작, 이를 인 수용액과 반응시켜 농도의 저감 양상을 확인해 보는 실험을 하였으며 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 평형 흡착 실험을 수행한 결과, $TiOSO_4$ 수용액을 제조한 후 알지네이트를 혼합하여 제작한 bead가 가장 높은 인 제거 효율(92.26 mg/g)을 나타내었다.

2) 비평형 흡착 실험의 결과, 시간에 따른 인 제거 효율은 평형 실험 결과와 동일하게 수용액 기법 적용시 가장 안정적이고 높은 인 제거 양상을 확인할 수 있었다.

3) 담체 제조 기법에 있어서도 bead 표면에 다량의 $TiOSO_4$ 를 고정화시킬 수 있는 수용액 기법이 다른 2가지 기법에 비하여 제작 시간, 기반 물질의 고화 등의 문제에 있어 유리한 방법이라는 것을 보여주었다.

4) 이렇게 제조된 $TiOSO_4$ bead는 기존 인 흡착제와 비교하였을 때, 제거율에 있어 1.93~11.24배 높은 효율을 보여주고 있으므로 하·폐수에 존재하는 인의 흡착 제거에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

사사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 연구비 지원(071-091-005)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

참고문헌

1. 광중운, "하수 재사용을 위한 화학적 고도처리(하)," 월간 화공 기술, 88-99(2000).
2. 정진화, 박현주, 손장인, 송명기, 나춘기, 송재준, "음이온 교환 수지와 활성탄의 인 흡착특성 규명을 위한 흡착모델의 적용성 평가," The 2007 Environmental Societies Joint Conference, 1406~1410(2007).
3. 이승학, 이관용, 이상협, 최용수, "지르코늄 메조구조체의 합성조건 변화에 따른 인 흡착 특성," 대한환경공학회지, 28(6), 583~587(2006).
4. Pan, B. C., Meng, F. W., Chen, X. Q., Pan, B. J., Li, X. T., Zhang, W. M., Zhang, X., Chen, J. L., Zhang, Q. X. and Sun, Y., "Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin

- adsorbent," *J. Hazard. Mater.*, **B124**, 74~80(2005).
5. Lim, J. L. and Okada, M., "Regeneration of granular activated carbon using ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, **12**, 277~282(2005).
6. Oswald, W. J. "Micro-algae and wastewater treatment," Cambridge University Press, Cambridge, 305~328(1988).
7. J. de la Noue, Laliberte, G. and Proulx, D., "Algae and wastewater," *J. Appl. Phycol.*, **4**, 247~254(1992).
8. Laliberte, G. Proulx, D., N. de Pauw and J. dela Noue, "Algae technology in wastewater treatment. In: Algae and water pollution," *Arch. fur Hydrobiol.*, **42**, 283~302(1994).
9. Tam, N. F. Y. and Wong, Y. S., "Effect of immobilized microalgal bead concentrations on wastewater nutrient removal," *Environ. Pollut.*, **107**, 145~151(2000).
10. Tanaka, H. and Irie, S., "Preparation of stable alginate gel beads in electrolyte solutions using Ba^{2+} and Sr^{2+} ," *Bio-technol. Technol.*, **2**, 115~120(1998).
11. Murata, Y., Toniwa, S., Miyamoto, E. and Kawashima, S., "Preparation of alginate gel beads containing chitosan salt and their function," *Int. J. Pharmaceut.*, **176**, 265~268(1999).
12. Liu, X. D., Bao, D. C., Xue, W. M., Xiong, Y., Yu, W. T., Yu, X. J., Ma, X. J. and Yuan, Q., "Preparation of uniform calcium alginate gel beads by membrane emulsification coupled with internal gelation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 848~852(2003).
13. Kumar, K. V. and Sivanesan, S., "Pseudo second order kinetic model for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis," *Proc. Biochem.*, **41**, 1198~1202(2006).
14. Choi, J. H., Lee, H. Y. and Kim, J. C., "Release behavior of freeze-dried alginate beads containing poly (N-isopropylacrylamide) copolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 117~123(2008).
15. Roux, E., Passirani, C., Scheffold, S., Benoit, J. P., and Leroux, J. C., "Serum-stable and long-circulating, PEGylated, pH-sensitive liposomes," *J. Control. Rel.*, **94**, 447~451(2004).
16. Urano, K. and Tachikawa, H., "Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. Preparation method and adsorption capability of a new adsorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1893~1896(1991).
17. Cheng, X., Huang, X., Wang, X., Zhao, B., Chen, A. and Sun, D., "Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides," *J. Hazard. Mater.*, **169**, 958~964(2009).
18. Zeng, L., Li, X. and Liu, J., "Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings," *Water Res.*, **38**, 1318~1326(2004).
19. Pan, B., Wu, J., Pan, B., Lv, L., Zhang, W., Xiao, L., Wang, X., Tao, X. and Zheng, S., "Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents," *Water Res.*, **43**, 4421~4429(2009).