

## 폐굴껍질을 이용한 축산폐수중 무기인의 1차 처리

김은호 · 김석택 · 장성호<sup>1)</sup>  
동아대학교 환경공학과 국립밀양산업대학교 환경공학과

### Pretreatment of Livestock Wastewater containing $PO_4^{3-}$ -P with Waste Oyster Shells

Eun-Ho Kim, Seok-Tack Kim and Seong-Ho Jang<sup>1)</sup> (Department of Environmental Engineering, Dong-A University  
<sup>1)</sup>Department of Environmental Engineering, Milyang National University)

**ABSTRACT** : In this study, various batch tests were performed to examine the utilization of waste oyster shells for removal of  $PO_4^{3-}$ -P in livestock wastewater, because waste oyster shells have been known to be very porous and to have alkaline minerals such as calcium and magnesium.  $PO_4^{3-}$ -P removal rate were increased by waste oyster shells, as specific surface area and contact efficiency per unit area of their were increased. Generally, it could be showed that  $PO_4^{3-}$ -P removal rate were very influenced by particle size, dosage and temperature. At low pH of initial reactions, it would be showed that  $PO_4^{3-}$ -P removals were directly influenced by adsorption but crystallization process were dominated with passed time and pH increasing. The SEM observed that the variations were hardly seen, but particle sizes of waste oyster shell were relatively big after reactions and showed forms of smaller plate than before reactions.

### 서 론

1998년 12월 31까지 축산폐수 공동처리시설중 신고대상 시설에 대하여 인의 경우 총인율 기준으로 16mg/L 이하로 방류수질을 제한하고 있으나 법 규제 대상의 소규모 축산 농가에 대해서는 방류수질의 제한 및 가축분뇨 시설에 대한 설치의무를 규정하지 않고 있어 수질오염을 더욱 더 가중시키고 있다<sup>1)</sup>.

현재 널리 이용되고 있는 생물학적 처리공법인 표준활성 슬러지법에 의한 인 제거효율은 약 10~25% 정도에 그치고 있어 방류수 수질을 보다 안정적이고 경제적으로 확보할 수 있는 공정의 도입되고 최적제거기법의 연구개발에 대한 필요성이 제기되고 있다<sup>2)</sup>.

현재 이와같은 인산염의 제거수단으로 3가 알루미늄이나 철의 양이온과 인산염을 결합침전시키는 재래식공법과 Lime에 의한 불용성 착화물인 Hydroxyapatite  $\langle Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6 \rangle$ 를 형성시켜 침전시키는 3차 처리공법이 널리 이용되고 있다<sup>3)</sup>.

그러나, 이들 방법은 비교적 인 제거 효율이 뛰어나지만 pH 조절의 어려움이나, 규모의 대소를 막론하고 경제적인 부담으로 실제적인 활용이 어려운 실정이다<sup>3)</sup>.

한편, 굴양식업의 발달로 굴 생산량이 급격하게 증가하여 어민의 소득원으로써 크게 기여하고 있으나 부산물인 폐굴껍질도 다량으로 발생되고 있다. 생굴량의 약 9배에 달하는 폐굴껍질량은 1970년 3만7천톤이던 것이 1993년 34만4천톤으로 증가하였는데, 이중의 70~80% 정도가 경남 일원에 집중되어 있고, 38만톤 이상이 야적되어 있으며, 발생된 폐굴껍질의 약 10% 정도가 굴생산 등의 자원으로 재활용될 뿐 나머지는 불법적인 해안매립이나 해안투기, 야적 등으로 처리되고 있다<sup>4)</sup>. 또한, 굴수확시 굴껍질에 부착된 생물과 잔재굴의 부패에 의한 악취, 병원성균의 다량발생 등으로 연안지역의 주거환경과 자연경관을 저해하는 등 많은 환경오염문제를 유발하고 있다.

폐굴껍질은 약 37.8%가 Ca로 구성되어 있고  $CaCO_3$ 로는 약 98.0% 정도에 해당하며, 이외에  $MgCO_3$  및  $CaSO_4$ 가 각각 0.3%, 1.5% 정도를 함유하고 있다. 그러나, 폐굴껍질은 입도가 불균일하다는 물리성과 취급의 불편성 그리고 무엇보다도 가공비용이 높아 그동안 폐굴껍질에 대한 연구보고는 그다지 많지 않은데, 폐굴껍질은 가공처리하여 생석회나 소석회로써 화력발전소의 탈황제, 도로포장제, 아스콘의 경화제, 수처리제로 재활용 가능할 것으로 여겨진다<sup>4)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 폐굴껍질을 축산폐수에 함유되어

있는  $PO_4^{3-}$ -P의 제거 가능성을 검토해보자 한다.

### 재료 및 방법

#### 재료

폐굴껍질에 묻어 있는 진흙과 같은 불순물을 제거하기 위하여 약 40시간 동안 증류수로 깨끗이 세척한 후에 자연 건조시키고 Ball mill로 소입경(600 $\mu$ m), 중입경(2.38mm), 대입경(4.76mm)으로 분쇄하여 분리한 후에 Dry Oven에서 약 105 $^{\circ}$ C를 유지하면서 약 24시간 건조시키고 폐굴껍질에 수분이 흡수되지 않도록 데시케이터속에서 보관하면서 표준시료로 사용하였다. 또한, 인공폐수는  $KH_2PO_4$ 를 이용하여 용액( $PO_4^{3-}$ -P : 1,000mg/L)을 제조하여 100mg/L로 희석하여 사용하였다.

#### $PO_4^{3-}$ -P의 제거실험

축산폐수내에 존재하는  $PO_4^{3-}$ -P를 대상으로 폐굴껍질에 의한 제거특성을 명확하게 규명하기 위하여 아래와 같은 방법으로 회분식 실험을 행하였다.

우선, 입경의 영향을 이외에는 소입경, 중입경 및 대입경을 1 : 1 : 1의 비율로 혼합하여 주입량, 온도 및 pH 변화에 따른  $PO_4^{3-}$ -P 제거실험에 이용하였다.

각 입경별 폐굴껍질 10g(건조중량기준)과 인공시료 300mL을 7개의 500mL 비이커에 각각 넣고 Jar tester를 이용하여 130rpm으로 교반하면서 1시간, 3시간, 6시간, 9시간, 12시간, 15시간 및 18시간 간격으로 용액을 분취한 후에 여과(No. 5A 여지)하여 검액시료로 이용하였다.

주입량의 경우에는 혼합시료 5g, 10g, 15g 및 20g으로 그리고 온도의 경우에는 5 $^{\circ}$ C, 15 $^{\circ}$ C 및 30 $^{\circ}$ C으로 조절한 후에 상기 입경의 영향과 동일한 방법으로 실험을 행하였다.

폐굴껍질에 의한  $PO_4^{3-}$ -P의 제거는 흡착의 영향인지 정석반응의 영향인지를 규명하기 위하여 주입량을 대상으로 등온흡착식에 적용시켰다.

또한, 정석반응에 의한 표면에 형성된 결정의 형태를 파악하기 위하여 입경변화 실험중에 소입경 10g을 첨가하여 18시간 반응시킨 후에 반응 전·후의 폐굴껍질의 표면을 일본 HITACHI사 S-2400의 주사식 전자현미경으로 생성물을 관찰하였다.

### 결과 및 고찰

#### 대상폐수의 특성

Table 1은 본 연구에 사용된 대상폐수의 특성으로써 경상남도 진양군 소재 J. 축산의 양돈시설에서 고·액분리한 후에 배출되어지는 고농도의 축산폐수이다.

Table 1에서 알 수 있듯이, BOD, CODcr와 TS의 경우에

Table 1. Characteristics of livestock wastewater

Items	Concentrations
pH	7.6~8.5
BOD(mg/L)	4,730~5,020
CODcr(mg/L)	5,440~5,730
TS(mg/L)	224~281
$NH_4^+$ -N(mg/L)	311~1,210
$PO_4^{3-}$ -P(mg/L)	74~127

는 그다지 변화의 폭이 크지 않지만  $NH_4^+$ -N의 경우에는 약 4배 정도의 차이를 나타내고 있다. 또한,  $PO_4^{3-}$ -P의 경우에 농도범위를 보면 74~127mg/L이며 평균 100mg/L 정도를 나타내고 있다.

통상적으로 축산폐수의 성상은 축산형태, 청소회수, 규모 및 축사구조 등에 따라 상이하게 나타나며, 특히 소규모 및 대규모에 따른 축사구조로 인한 축산폐수의 수집형태가 그 농도의 구성에 가장 큰 영향을 미친다고 한다<sup>2)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 인공폐수를  $PO_4^{3-}$ -P 100mg/L로 조제하여 사용하였다.

#### 입경의 영향

폐굴껍질의 입경별 흡착시간에 따른  $PO_4^{3-}$ -P의 제거효율을 파악해본 결과는 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이, 입경이 작을수록 흡착될 수 있는 단위무게당 흡착표면적이 증가하므로 화학적으로 결합할 기회가 많아  $PO_4^{3-}$ -P의 제거효율은 증가하는 반면에 입경 600 $\mu$ m, 2.38m 및 4.76m의 평형상태에 도달하는 시간을 보면 각각 6hr, 9hr 및 12hr으로서 입경이 작을수록 흡착평형에 도달하는 빠른 것을 알 수 있다.

실험조건은 다소 상이할지라도 사질 토양<sup>3)</sup>에 의한 인 제거실험과 비교해보면 이들의 경우 평형상태에 도달하는데 300시간이 소요되었으나, 본 실험의 경우에는 평형상태에 도달한 시간이 비교적 빠른 것을 알 수 있으며, 특히 폐굴껍질과 용액의 접촉반응을 촉진시키는 Shaking의 영향을

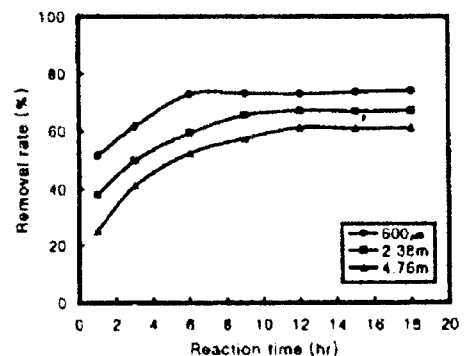


Fig. 1. Removal rate of  $PO_4^{3-}$ -P with various particle size of waste oyster shell.

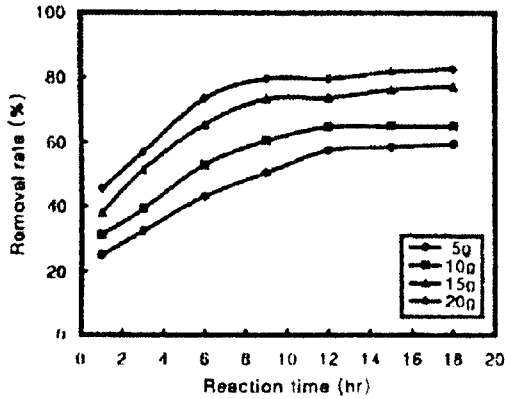


Fig. 2. Removal rate of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  with dosage of waste oyster shell.

들 수 있겠지만, 무엇보다도 폐굴껍질과 모래질 토양이 함유하고 있는 구성성분이 다르기 때문으로 여겨진다.

또한, 실험 종료 후에 입경별 최대  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율을 보면 소입경 약 74%, 중입경 약 67%와 대입경 약 61% 정도를 나타내고 있으며, 입경이 작을수록 효율이 높았으며, 또한 수산물 가공 폐슬러지를 이용한 인산염 흡착특성 연구를 한 이<sup>9)</sup>의 연구결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

### 주입량의 영향

주입량이  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거에 미치는 영향을 파악하기 위하여 반응시간에 따라  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거특성을 Fig. 2에 도시하였다.

Fig. 2에서 보는 바와같이 주입량을 5g, 10g, 15g 및 20g으로 변화시켰을때, 주입량 변화에 따른 최종  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율을 보면 5g 59.7%, 10g 62.2%, 15g 67.5%, 20g 72.7%를 나타내었다.

김<sup>10)</sup>에 의하면 통상적으로 주입량이 증가함에 따라 제거효율 또한 비례적이지는 않지만 증가하기 때문에 일정한 농도의 용액에 적절한 주입량의 사용이 효과적이라고 한다.

Fig. 2에 의하면 대체적으로 반응시간 6시간까지는 빠른

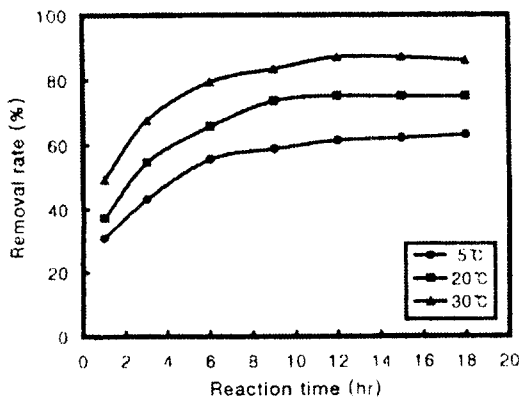


Fig. 3. Removal rate of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  with temperature.

반응속도로 주입량이 증가할수록 인제거효율이 다소 증가하는 것을 알 수 있으나, 그 이후에는 비교적 완만하게 양상을 보이거나 거의 평형상태를 유지하고 있다.

또한, 주입량이 증가할수록 평형상태에 도달하는데 다소 더 긴시간을 요하는 것을 알 수 있다. 이것은 주입량이 증가하면 폐굴껍질과 용액과반응면이 증가하기 때문으로 여겨진다.

### 온도의 영향

Fig. 3에서 알 수 있듯이, 제거효율은 수온이 높을수록 반응개시 직후에 급격하게 상승하는현상을 보이고 있으며, 대부분이 반응개시 6시간 이후부터 거의 평형에 도달한 것을 알 수 있다.

최종 제거효율을 비교해보면 수온 30°C의 경우 약 76% 정도의 높은 제거효율을 보이는 반면에, 5°C의 경우에 인제거속도가 상당히 완만해져 약 53.2% 정도에 불과하다.

일반적으로 화학반응은 온도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 이러한 이유는 높은 온도에서 흡착반응의 활성화 에너지가 크기 때문으로 여겨진다<sup>11)</sup>.

특히, 국내의 기상여건을 고려한다면 사계절 온도차가 현저하기 때문에 계절의 변화에 따른 영향을 간과해서는 안될 것이다.

따라서, 수온이 낮은 겨울철에 온도를 조절하거나, 폐굴껍질의 주입량 조절과 반응시간의 연장 등 조치가 필요한 것으로 사료된다.

그러나, 선진국에서는 겨울철에는 인농도의 규제치 자체를 두지 않고 용집제를 주입하지 않는 점을 감안한다면<sup>12)</sup>, 저온에서 제거효율이 떨어지더라도 인제거가 실질적으로 이루어지는 점은 오히려 평가해야할 사항이라고 판단된다.

### pH의 변화

수중의 인을 제거함에 있어서 이러한 영향을 조사하기 위하여 미리 조제한 폐굴껍질의 혼합시료를 대상으로 반응

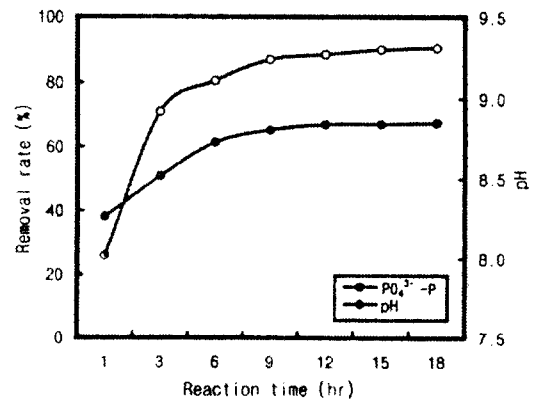


Fig. 4. Removal rate of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  with pH

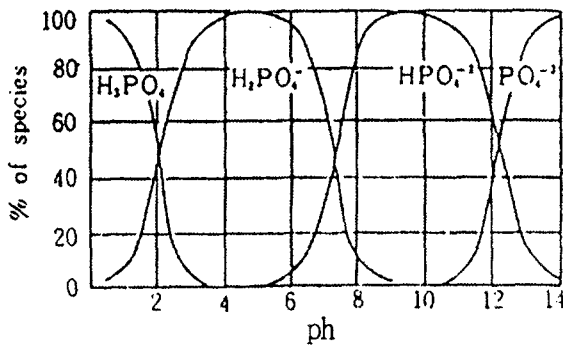


Fig. 5. Ionization of phosphoric acid

시간에 따른 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P의 농도변화와 pH의 특성을 조사하여 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이, 반응전 pH 5.4에서 반응개시 직후 1hr까지 급격하게 증가하여 약 8.0 정도일때 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P의 제거효율은 약 38% 정도이며, 전 반응시간에 걸쳐 제거폭이 큰 것을 알 수 있다.

pH는 물리·화학적 반응에 있어서 무엇보다 중요한 인자로서, 비교적 높은 인제거효율을 통상적으로 흡착 메카니즘으로만 해석하였는데, 폐굴껍질의 성분과 인의 결합에 의한 침전 메카니즘이 일어날 가능성을 배제하여서는 안될 것으로 여겨진다.

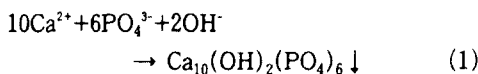
Valentine<sup>19)</sup>에 의하면 인은 pH에 상당히 의존적인데, pH에 따른 인의 존재형태를 Fig. 5에 도시하였다.

또한, 인은 pH 3~9의 범위에서 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>으로 존재하며, 이때 인의 거동에 관계하는 주된 금속은 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 등이다<sup>14)</sup>.

이러한 금속은 인과 착염 또는 불용성 화합물을 형성함으로써 입자들 사이에 침전하게 된다고 한다<sup>14)</sup>.

특히, 인은 높은 pH 영역에서 폐굴껍질의 주성분인 Ca<sup>2+</sup>와 반응하여 Hydroxyapatite(Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>) 형태의 불용성 화합물로 형성하게 된다<sup>22)</sup>.

다음의 식 (1)은 Hydroxyapatite을 생성하는 반응식을 나타내고 있다<sup>11)</sup>.



정석반응의 반응속도를 크게 하고 잔류 인농도를 낮추기 위하여 가능한 pH 9.0 전후의 아주 좁은 범위에서 변화가 유지되어야 효율적이라고 하는 바<sup>15)</sup>, 반응초기의 흡착과 정석반응이 동시에 일어나는 것으로 추정되지만, pH를 고려해볼때 정석반응 보다는 흡착현상에 지배적으로 영향을 받는 것으로 여겨진다.

이러한 이유는 Hinrich<sup>16)</sup>에 의하면 통상적으로 pH가 중성의 영역에서는 인이 Ca<sup>2+</sup>와 반응하여 용해성 화합물인

Octacalcium phosphate(Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H) 또는 Dicalcium phosphate dihydrate(CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)를 형성하게 된다.

또한, 이들의 용해도는 각각 10<sup>-33</sup>과 10<sup>-42</sup>M로 높아서 침전은 기대하기 어려운 반면에 pH가 약 9.5 이상에서 불용성 화합물인 Hydroxyapatite(Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>)을 형성하기 때문이라고 한다<sup>17)</sup>.

그리고, 1시간후에 부터는 시간경과와 더불어 pH 9.5 이상을 유지하면서 반응종료 18시간에는 pH 약 9.7 정도를 나타내고 있어 순수한 정석반응이 일어날 수 있는 최적의 pH를 유지하고 있는 것을 알 수 있어 반응 1시간이후 부터는 거의 정석반응에 의하여 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P가 제거되는 것으로 추정된다.

Table 1에 의하면 pH는 7.6~8.5의 범위로서 본 연구에 사용된 인함유폐수의 pH에 비하여 높은 점을 감안한다면 보다 더 적은 폐굴껍질 투입량으로도 인을 제거함에 있어서 아주 효율적인 것으로 추정된다.

### 등온흡착식

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P의 제거 메카니즘을 규명하고자 폐굴껍질 투입량의 영향에서 얻은 최종농도, 즉 반응시간 18시간을 기준으로 식 (2)와 식 (4)에 적용하여 얻은 결과를 Table 2에 나타내었다. 선<sup>18)</sup>에 의하면 상관계수(R)이 -1.0≤R≤1.0의 사이에서 변하게 되며, R=1.0 또는 -1.0인 경우에 완전한 상관, R=0인 경우 y와 x는 서로 상관이 없다고 하는 바, Table 2에서의 높은 상관계수(R)을 보면 폐굴껍질에 의하여 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P의 제거가 Freundlich와 Langmuir 흡착등온식으로 흡착현상을 해석할 수 있을 것으로 여겨진다.

그러나, 일반적으로 Freundlich 흡착등온식의 적용시 1/n 값은 0.1~0.5이고 k 값이 클수록 흡착효율이 양호한 반면에 1/n이 2이상이면 난흡착성 물질이라고 하는 바<sup>6)</sup>, 본 연구에서 적용된 Freundlich 흡착등온식의 경우에는 흡착용량(k) 0.01, 흡착강도(1/n) 1.53으로 나타났다.

이러한 점을 감안한다면 본 연구에서 폐굴껍질은 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P의 제거를 위한 양호한 흡착제로 평가하기에는 다소 무리가 있으며, 폐굴껍질의 칼슘이온과 인산염이온과의 결합으로 인한 침전메카니즘을 고려할 수 있다.

왜냐하면, 반응시간이 경과함에 따라 폐굴껍질내 알칼리성 성분의 용해로 인하여 수중의 pH 상승과 더불어 폐굴껍질의 Ca<sup>2+</sup>와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P가 반응하여 불용성 화합물인 Hydroxyapatite(Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>)을 형성하기 때문으로 여겨진다.

Table 2. Results of adsorption equilibrium experiments

Item	Freundlich			Langmuir		
	k	1/n	R	qm	k	R
PO43-P	0.01	1.53	0.97	-2.87	-86.25	0.94

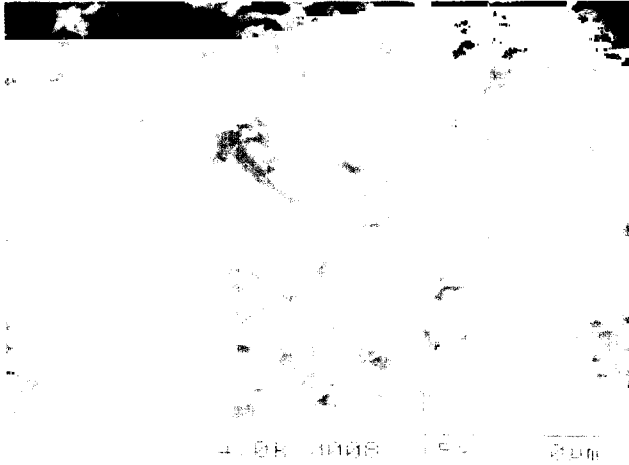


Photo. 1. SEM micrograph of waste oyster shells after shaking in distilled water(18hr)

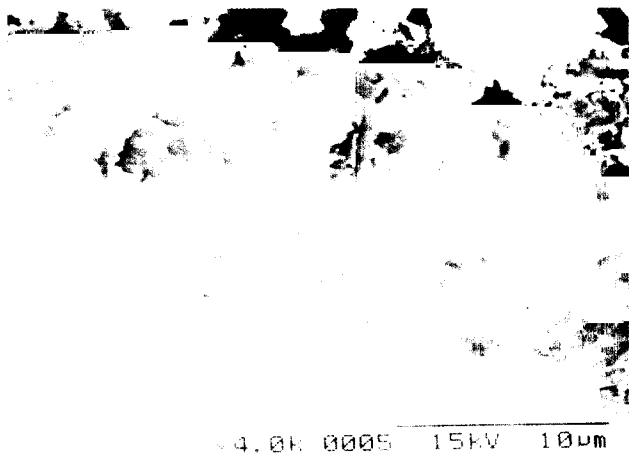


Photo. 2. SEM micrograph of waste oyster shells after phosphorous crystallization(18hr)

### 주사식 전자현미경 관찰(SEM)

통상적으로 정석반응에 의하여 표면에 형성된 생성물을 파악하기 위하여 정석반응 전·후의 시료를 비교하여 결정하고 있어 정석반응의 진행 유무를 판단하기에는 다소 부적합한 것으로 여겨진다.

본 연구에서는 반응 전·후에 폐굴껍질 표면을 주사식 전자현미경으로 관찰하여 Photo. 1과 Photo. 2에 나타내었다.

SEM 관찰결과에 의하면 폐굴껍질 표면에서 뚜렷한 변화는 거의 볼 수 없으나 반응전에 비하여 폐굴껍질의 입경이 비교적 크고 조그만 판상의 형태를 간헐적으로 보이고 있다.

### 요 약

본 연구에서는 폐기물의 재활용 측면에서 폐굴껍질을 이

용하여 축산폐수에 함유되어 있는  $PO_4^{3-}$ -P의 제거특성을 검토해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 입경이 작을수록 흡착속도가 빠르게 진행되어 흡착평형에 도달하는 시간이 빠른 것을 알 수 있다. 주입량과 수온이 증가할수록 평형상태에 도달하는데 다소 더 긴시간을 요하는 것을 알 수 있다. 반응초기 낮은 pH에서는 흡착현상에 지배적으로 영향을 받는 것으로 추정되지만, 시간이 경과함에 따라 pH 상승과 더불어 정석반응이 우세하게 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 등온흡착식을 적용해본 결과에서도, 폐굴껍질은  $PO_4^{3-}$ -P의 제거는 흡착현상 보다는 오히려 정석반응에 더 많은 영향을 받는 것으로 여겨진다. SEM 관찰결과에 의하면 폐굴껍질 표면에서 뚜렷한 변화는 거의 볼 수 없으나 반응전에 비하여 폐굴껍질의 입경이 비교적 크고 조그만 판상의 형태를 간헐적으로 보이고 있다.

### 참고문헌

1. Lee, Chan-Ki.(1992). The Development of Alternative Wastewater Treatment Process for the Small Scale Livestock Industry.
2. Qasim, S. R.(1985). Wastewater Treatment Plants Planning, Design and Operation, Holt, Rinehart, and Winston, New York.
3. Hyun, Jae-Hyuk.(1997). Phosphorus Removal from a Solution by Steel Sludge & By-Product Lime, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, 14(2) : 313~319.
4. Kim, Jong-Gyun.(1995). Composition of Crushed Oyster Shell and its Application Effect on Vegetables, J. Korean Soc. soil. Fert., 28(4) : 350~355.
5. Kim, Yong-Moo.(1995). Preparation of Coal Adsorbents and Their Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions, Journal of Environmental Research, Kwandong University, 2 : 14~31.
6. Metcalf and Eddy(1993). Wastewater Engineering, McGraw-Hill, Inc.
7. Park, Hyun-Geoun.(1994). A Study on the Combined treatment of Pigpen Wastewater in a Small Scale, Dong-A University.
8. Lee, Seung-Hwan.(1996). Phosphorus Removal Process in Saturated Soil Columns, J. of KSEE, 18(12) : 655~664.
9. Lee, Seung-Mok(1997). A Preparation of Adsorbent from Fisheries Wastes and Phosphorus Adsorption, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, 14(5) : 421~428.
10. Kim, Eun-Ho.(1996). Neutralization and removal of heavy metal ions in Plating wastewater utilizing Oyster Shells, Korean Journal of Environmental Health Society, 22(3) : 81

- ~87.
11. Anderson, Mark A., Rubin. Alan J.(1990). Adsorption of Inorganic at Solid-Liquid Interfaces.
  12. Kim, Eun-Ho(1997). A Study on Recycling of Waste Oyster Shells as Seed Crystals in Phosphorous Crystallization Process, Kor. J. Env. Hlth. Soc., 23(4) : 133~138.
  13. Valentine, D. W.(1969). M. S. Thesis, Northwestern Univ., Evanston, Illinois : 31~39.
  14. Masaaki Hosomi.(1990). Fractionation of Soil Phosphorus Accumulated in Land Treatment Process, Water and Waste, 12(7) : 27~31.
  15. Norio Futai.(1985). Application Study for Simultaneous Removal Method of Nitrogen and Phosphorus on the Actual Wastewater, Water Technology, 26(4) : 239~254.
  16. Hinrich L., Bohn.(1979). Soil Chemistry, : 178.
  17. Hingston L. T.(1968). Specific Adsorption of Anions on Geothite, Soil Sci. 9th Int., 1 : 669~677.
  18. Chung-Ho Sunwoo.(1991). Hydrology, Dongmyoung Company : 266~267.