

지르코늄 메조기공 구조체의 합성조건 변화에 따른 인 제거 특성

이상협 · 이병천[†] · 이관용 · 최용수 · 박기영^{*}

한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터

^{*}건국대학교 사회환경시스템공학과

Removal Characteristics of Phosphorus at Synthetic Variation of Zirconium Mesoporous Structure

Sang-hyup Lee · Byoung-cheun Lee[†] · Kwan-yong Lee · Yong-su Choi · Ki-young Park^{*}

Water Environment and Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology

^{*}Department of Civil and Environmental System Engineering, Konkuk University

(Received 26 July 2005, Accepted 29 August 2005)

Abstract

The focus of this study was to examine the phosphorus removal characteristic by zirconium mesoporous structured material synthesized on various conditions. The zirconium sulfate-surfactant mesoporous structured material(ZS) was synthesized by hydro-thermal synthesis. The material has regular hexagonal array of surfactant micelles and sulfate ion (HSO_4^-). We confirmed that sulfate ion in zirconium mesoporous structured material can be ion-exchanged with phosphate ion (H_2PO_4^-) in phosphoric acid solution. On the X-ray diffraction (XRD) pattern of ZS, three peaks which shows the important characteristics of hexagonal crystal lattice were observed at (100), (110) and (200). The transmission electron micrograph (TEM) show high crystallization with pore size about 47 Å. The maximum adsorption capacity of ZS was as great as 3.2 mmol-P/g-ZS. From the adsorption isotherm, correlation coefficients were higher for the Langmuir isotherm than the Freundlich isotherm. With the respect of chain length of surfactant, the adsorption capacity for phosphate synthesized with C12 was higher than C16 and C18. The highest amount of adsorbed phosphate on ZS was observed at the surfactant-to-zirconium molar ratio of 0.5 to 1.

keywords : Mesoporous structure, Phosphorus, Ion exchange, Adsorption, Zirconium

1. 서론

인은 석유와 마찬가지로 장래 고갈이 염려되는 물질로서 회수에 관한 관심이 날로 증가하고 있다(김 등, 2005; 김 등, 1997; 장 등, 2001; Zoltek, 1974). 이러한 반면, 인은 환경 중에 방출됨으로써 부영양화의 원인물질로서 인을 제거하기 위하여 많은 처리공법이 개발되고 있다. 인 제거 공정으로 크게 물리·화학적 방법과 생물학적 방법이 있는데 물리·화학적 방법은 약품비가 많이 들고 슬러지의 과다생산 등의 단점이 있으며, 생물학적 방법은 그 효율에 한계가 있다. 따라서 슬러지의 과다생산을 막고 자원순환이라는 관점에서 효율적인 인 제거 및 회수에 대한 관심이 필요한 시점이다(Ozacar, 2003; Tomotake et al., 2002).

인 제거를 위한 생물학적 방법으로는 인 회수가 곤란하여 이를 위한 다양한 방법들이 개발되어 왔다(Behrman et al., 1983; Arora et al., 1985; Lee et al., 1999). 인 흡착 능력을 가진 탈인흡착제로는 지르코늄계, 알루미늄계, 하이드로탈사이트계 등이 대표적으로 인 제거를 위한 이온교환매

체로써 가장 일반적으로 이용되어 오고 있다. 이들 탈인흡착제는 인산에 대한 흡착선택성이 매우 강하여 매우 낮은 농도까지 인을 제거할 수 있으며 흡착용량이 큰 것으로 알려져 있다. 수처리 분야에서는 자연산 이온교환 소재로 암모늄(NH_4^+) 이온 제거를 위해 사용되는 Zeolite 교환수지가 이용되기도 하지만 회수된 물질의 재생을 위해서 NaOH와 같은 약품처리가 반드시 행해져야 한다. 이 가운데 지르코늄 메조기공 구조체를 이용하여 수중의 인 제거 및 회수에 대한 연구에서 지르코늄 메조기공 구조체는 인산이온에 대하여 높은 친화도(high affinity) 특성을 가져 이온교환 반응에 의해 수중으로부터 인이 고효율로 제거된다고 보고하고 있다(Iwamoto et al., 2002; 이 등, 2005). 그러나 아직 이러한 지르코늄계의 메조기공 구조체를 합성하여 수중의 인산이온을 제거하고 재생하는 연구는 거의 없는 상황이다.

여기에서 합성하는 메조기공 구조체는 20~100 Å 이상의 균일한 메조포어 영역의 기공과 넓은 표면적을 가지고 있어 미세기공(micropore)을 가진 제올라이트에서 가능하지 못했던 큰 분자들에 대한 촉매와 흡착제 및 크로마토그래피의 충전물질로 사용될 수 있기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. Mesoporous 분자체인 MCM-41은 높은 비표면적과 흡착 능력을 갖는 물질이며, 중다공성에 해당하는

[†] To whom correspondence should be addressed.
ganbare_69@hotmail.com

기공 크기를 가지고 있음에도 불구하고 마치 벌집 모양과 같은 매우 균일하고도 규칙적인 배열을 이루고 있으며, 이들의 기공크기는 적당한 계면활성제의 선택에 의하여 20 Å에서 100 Å까지 조절이 가능하다는 점이 매우 팔목할만한 특징으로 알려져 있다. 일정한 크기의 메조기공을 형성함으로써 높은 비표면적을 가져 기존의 흡착제보다 표면 반응 효율을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Wu et al., 1998; Ciesla et al., 1996; 유 등, 1999; 김 등, 1997).

따라서 본 연구에서는 수중의 인을 기존의 흡착제보다 고효율로 제거할 수 있으며 재생을 위한 기초적인 연구로서, 지르코늄 메조기공 구조체 합성과 구조체의 합성 조건 도출을 위하여 지르코늄과 계면활성제 몰비 변화에 따른 결정구조 변화와 인 제거 효율 변화를 관찰하였다. 또한 template로 사용되는 계면활성제의 종류에 따라 합성하여 인 제거 특성을 파악하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 지르코늄 메조기공 구조체(Zirconium Mesoporous 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) 2.5 g을 증류수 85 g에 용해시켜서 황산지르코늄4수화물(Zirconium sulfate tetrahydrate, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich사 제조) 4.55 g을 증류수 15 g에 용해시켜서 혼합하였다. 무색의 고형 침전을 일으킨 이 혼합물을 실온에서 2 hr 동안 강한 교반을 행하여 Autoclave에서 100°C, 48 hr의 조건에서 수열합성(Hydrothermal synthesis)을 한다. 합성이 종료되면 침전생성물을 여과하여 증류수로 50 mL씩 5회에 걸쳐 반응이 일어나지 않은 계면활성제를 제거하기 위하여 세정을 하고 80°C에서 4 hr 건조하여 ZS를 제조하였다(Ciesla et al., 1996; Reddy et al., 1996; Sayari, 1997; Iwamoto et al., 2002). 합성된 ZS는 균일한 입도 분포를 유지하기 위하여 분쇄하여 300 mesh sieve로 분리하여 사용하였다.

2.2. 메조기공 구조체의 결정 확인

합성 반응에서 육각 메조 구조체(hexagonal mesoporous structure)의 결정 생성을 확인하기 위하여 X선 회절분석(X-ray diffraction analysis: DMAX-2500, RIGAKU)을 행하였고, 기공의 구조와 형태를 확인하기 위하여 TEM(Transmission electron micrograph: CM 30, Philips) 결정 구조 촬영을 수행하였다.

2.3. 이온교환반응과 이온농도 측정

Hexagonal mesoporous structure인 ZS에 대하여 인 제거 효율을 파악하기 위하여 ZS의 인산 이온에 대한 등온흡착 선을 작성하기 위하여 일반적으로 사용하는 회분실험을 하였다. 실험조건으로서 ZS의 중량은 400 mg, 인산표준용액은 무수인산칼륨(anhydrous potassium phosphate, K_2HPO_4)

을 용해시켜서 60 mL로 하여 삼각플라스크에 취하였으며 인산이온 초기농도는 4.2~41.1 mmol/L 범위로 하였다. 반응온도는 298 °K의 항온실에서 200 rpm으로 24시간까지 교반하였으며 pH는 모두 6.5로 하였다. 반응이 끝난 후에는 동일하게 시료는 0.45 μm membrane 필터로 여과하여 Ion chromatography(Ion chromatography, DX-120, DIONEX)로 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 와 SO_4^{2-} 이온농도를 분석 하였다.

지르코늄 메조기공 구조체 내의 황산이온과 수중의 인산이온과의 이온교환 반응 발생을 확인하기 위하여 반응 전·후 ZS를 FR-IR(Infinity Gold FT-IR 60AR, Thermo-mattson) 측정을 수행하였다. 이 방법은 시료를 KBr과 섞어 박막을 제조하여 FT-IR spectra로 분석을 행하였으며, 측정범위는 400~4000 cm^{-1} 이었다.

3. 실험결과

3.1. 지르코늄 메조기공 구조체 생성 특성

합성된 ZS가 육각구조의 메조기공 구조체의 생성여부를 확인하기 위하여 X선 회절분석을 수행하여 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 일반적으로 잘 알려진 Hexagonal 메조기공 구조체의 전형적인 특성 피크인 (100), (110) 및 (200)의 세 개의 피크를 2.18°, 3.6°, 4.24°에서 확인할 수 있었다(Lyu et al., 1999). 낮은 각도로서 가장 강도가 큰 것이 (110)면이고, 이어서 (110), 및 (200)면을 나타냈다. 일반적으로 메조 기공 구조체에서 기공의 크기를 XRD로 확인하는 방법인, 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 빼면 된다. 이 때 기공벽의 두께는

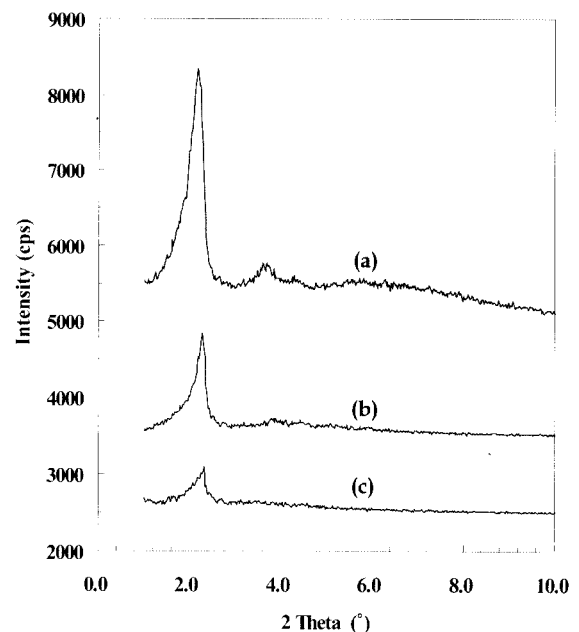


Fig. 1. Typical X-ray diffraction patterns of ZS (a), treated in phosphorus solution of 1292 mg/L (b) and calcined ZS sample at 400°C, 2 hr (c).

같은 물질일 경우 같다고 볼 수 있기 때문에 d_{100} 의 크기로서 기공의 직경을 비교할 수 있다(유 등, 1999). 이러한 방법으로 계산한 a_0 의 크기는($d_{100} = 40.49$) 46.7 Å의 기공크기를 가지면서 메조구조체를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 1(b)는 이온교환 후의 구조적인 변화를 확인하고자 ZS를 인산이온 1292 mg/L의 용액으로 이온교환 반응시켰을 때의 결과이다. 원래의 ZS보다 인산이온과 이온교환 됨으로서 격자가 축소되어 a_0 의 크기는($d_{100} = 38.71$) 44.7 Å으로서 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 SO_4^{2-} 이온과 PO_4^{3-} 이온의 이온교환으로 지르코늄과 결합력이 큰 인산이온과 결합함으로써 구조가 축소된 것에 기인한다(Iwamoto et al., 2002). Hexagonal 메조구조체인 ZS중의 계면활성제를 제거하기 위하여 소성시킨 후의 XRD 패턴을 Fig. 1(c)에 나타냈다. 소성은 공기 흐름 하에서 400°C, 2 hr의 조건으로 하였으며, 그 결과 원래의 ZS보다 (100) 피크강도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있으며, (110) 및 (200) 피크는 나타나지 않는 것으로부터 소성함으로써 ZS의 기공구조가 수축되기 때문인 것으로 판단된다.

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

3.2. ZS의 인산이온에 대한 흡착등온선

ZS에 의한 인 제거 효율을 파악하기 위하여 인산 이온에 대한 흡착등온선을 작성한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. ZS의

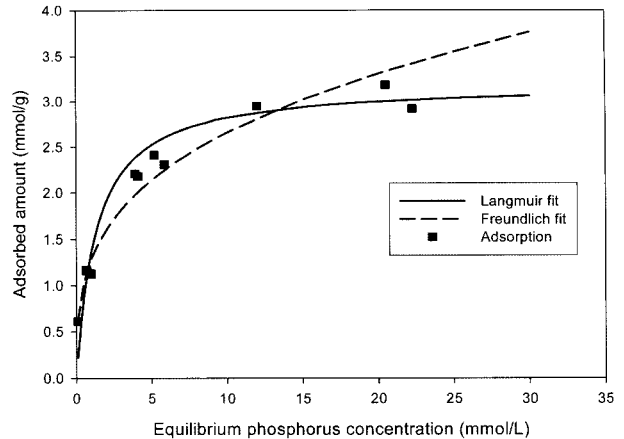


Fig. 3. Phosphorous removal isotherm at 298K. Initial concentration of phosphorus: 4.2 ~ 41.1 mmol/L, ZS: 400 mg.

인산 이온에 대한 흡착등온선은 Freundlich 흡착등온선보다 Langmuir 식에 더 잘 적용되는 것으로 나타났다. 이러한 Langmuir 식은 화학흡착에서 더욱 잘 적용되므로 ZS와 PO_4^{3-} 이온이 강한 흡착반응을 하므로 흡착된 이온 사이의 상호작용을 무시할 수 있었기 때문으로 사료된다.

즉, Langmuir equation: $\frac{x}{m} = \frac{abCe}{1 + bCe}$ 에서,

흡착의 강도를 나타내는 지표인 $a = 3.2$, 포화흡착량 Langmuir 상수 $b = 0.74$, 상관계수 $r^2 = 0.9917$ 이라는 결과를 얻었다. Freundlich 흡착등온식에서 상수 $K_f = 1.2852$, $1/n = 0.3155$, $r^2 = 0.9781$ 이었다.

Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 ZS의 g당 이온교환 된 인량이 약 3.2 mmol-P/g-ZS으로서 일반적인 인산이온 흡착제인 Zirconium oxide (ZrO_2), Lanthanum Carbonate Hydrate (99.9% $La_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$), Lanthanum Hydroxide(99.9%, $La(OH)_3$) 및 음이온교환수지 SA 10AP, SA 20AP 등 보다 훨씬 우수한 것으로 나타났다(이 등, 2005). 이때 메조기공 구조체 ZS에 의한 인산이온의 제거가 이온교환반응에 의한

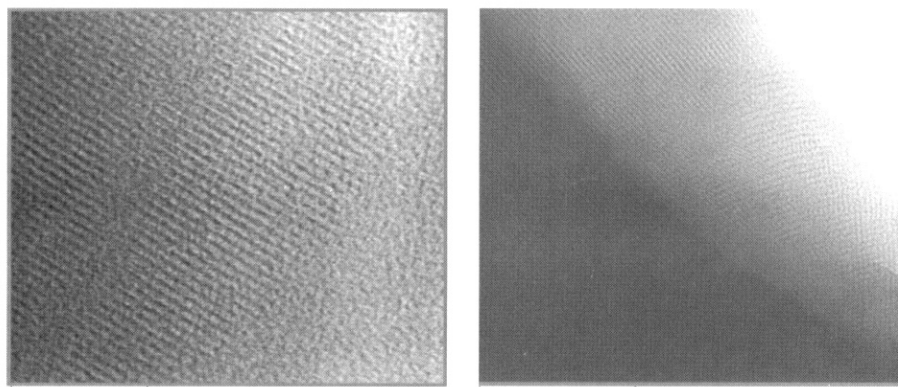


Fig. 2. Transmission electron micrograph of ZS synthesized with zirconium sulfate tetrahydrate and hexadecyltrimethylammonium bromide as surfactant at 100°C for 48 hr. (left) perpendicular to the channels, (right) parallel to the channels.

것임을 확인하기 위하여 ZS에 도입된 PO_4^{3-} 와 함께 이온교환으로 용출되는 SO_4^{2-} 의 농도를 측정된 결과 거의 1:1 비율로 이온교환이 일어나는 것을 확인하였다(이 등, 2005). 또한 이온교환반응 전후의 ZS에 대하여 FT-IR분석으로 PO_4^{3-} 및 SO_4^{2-} 의 이온기를 분석한 결과, 이온교환작용에 의하여 PO_4^{3-} 의 증가와 SO_4^{2-} 의 감소를 뚜렷이 확인할 수 있었다(이 등, 2005).

3.3. 계면활성제의 chain 길이 변화에 따른 ZS 합성

계면활성제를 사용하여 micelle을 만들고 이로부터 형성된 micelle을 소결시키면(calcination) 계면활성제가 templating되어 미세구조를 크기에 따라 제어되는 무기입자를 얻을 수 있다. 선택적으로 인을 회수하는 것이 가능한 ZS를 인 흡착제로 이용하는데 있어서, 합성에 사용되는 계면활성제의 alkyl chain의 길이에 따라 입자의 형태와 입자의 크기가 변화한다(Reddy et al., 1996; Beck et al., 1992). 따라서 이 실험에서는 계면활성제의 종류를 기존의 C16인 Hexadecyltrimethylammonium bromide($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Alrich사 제조)를 비롯하여 C12인 Dodecyltrimethylammonium bromide($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Alrich사 제조), C18인 Octadecyltrimethylammonium bromide($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Alrich사 제조)를 대상으로 ZS를 합성하였다. 지르코늄은 동일하게 황산지르코늄4수화물(Zirconium sulfate tetrahydrate, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich사 제조)를 이용하였으며 합성과정은 전술한 2.1 항목과 동일하게 수행하였다.

세 가지의 계면활성제인 C12, C16 그리고 C18을 사용했을 경우 합성된 ZS의 XRD pattern을 Fig. 4에 나타냈다. 낮은 회절각 (2θ)인 2° 에서 10° 사이에서 여러 개의 피크를 나타냈다. C12, C16, C18의 (100) 피크가 각각 2.6° , 2.28°

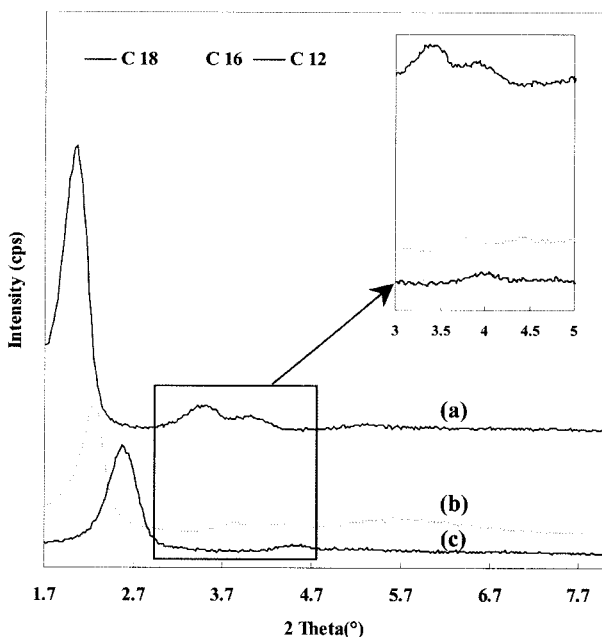


Fig. 4. X-ray diffraction of patterns of ZS synthesized with various chain length of surfactants. C18 (a), C16 (b), C12 (c).

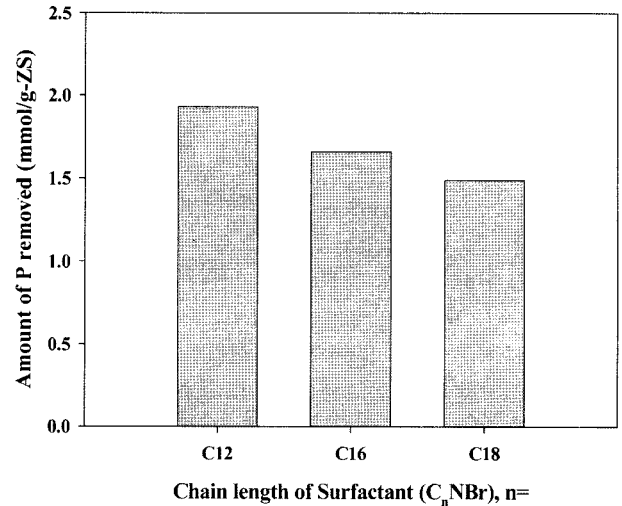


Fig. 5. Effect of chain length of surfactant on removal of phosphoric acid. Reaction condition; 400mg ZS powder, 552 mg/L phosphorus concentration, 60 mL aqueous solution, at 303K, 4.7 of initial pH and 24 hr of reaction time.

그리고 2.06° 에서 관찰되었다. 그러나, 결정격자의 형성정도를 나타내는 피크의 강도는 C18의 경우가 가장 높았다. 이로부터 계면활성제의 chain 길이가 C18에서 가장 안정된 메조기공 구조체가 형성되었음을 알 수 있었다. 이와 같이 합성된 각각의 ZS에 인을 흡착시킨 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 그 결과 ZS의 g 당 제거된 인의 양은 C12, C16 그리고 C18 각각 1.93 mmol-P/g-ZS, 1.66 mmol-P/g-ZS 그리고 1.49 mmol-P/g-ZS로 나타났다. 즉 알킬사슬 길이가 가장 작은 C12가 가장 높은 인 제거율을 나타냈는데 이러한 결과는 Ciesla 등(1999)과 Wu 등(1998)의 연구결과와 마찬가지로 합성할 때 C12의 계면활성제가 가장 크기가 작은 미셀을 형성하여 작은 미세기공을 형성하여 높은 표면반응을 유도할 수 있기 때문으로 생각된다. 그러나 chain 길이가 C12로 짧아짐에 따라 반응효율은 향상되었으나 안정적인 구조체의 형성정도는 감소되었다. 이로부터 구조체의 형성정도와 제거효율의 두 가지 면을 고려하여 중간 길이인 C16을 설정하였다.

3.4. 계면활성제 몰비 변화에 따른 변화 관찰

메조기공 구조체는 template로 계면활성제 미셀을 이용하여 합성하여 규칙적인 구멍입경을 가지며 template종류와 반응조건에 따라 달라진다(Wu et al., 1998). 따라서 메조기공 구조체인 ZS의 인 제거에 있어서, 합성에 사용되는 각 화학물질의 몰비에 따른 인 제거 특성효과를 목적으로 했다. 여기에서 ZS를 합성할 때, 황산지르코늄4수화물(Zirconium sulfate tetrahydrate, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 아세틸트리메틸암모늄브로마이드(Hexadecyltrimethylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$)의 각 몰 비를 기존의 1:0.5 및 1:0.25, 1:1 세 가지 종류로 ZS 메조기공 구조체를 합성하여 동일한 조제과정을 거쳐 실험하였다.

이와 같이 zirconium sulfate와 surfactant의 혼합비율을

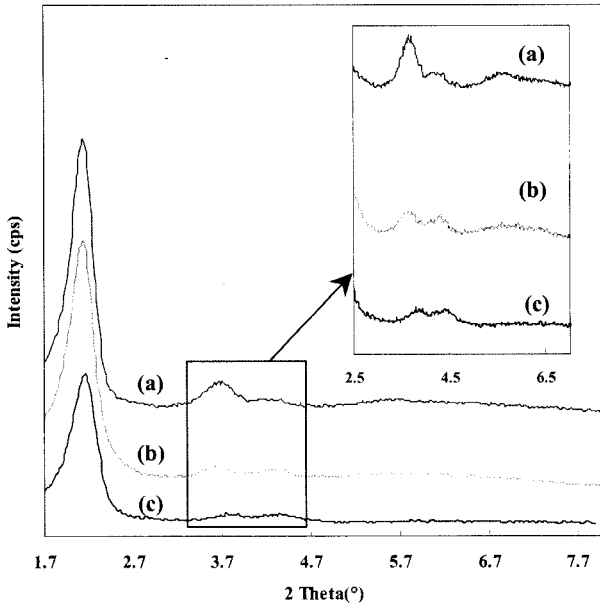


Fig. 6. X-ray diffraction of patterns of ZS synthesized with various molar ratio of zirconium sulfate vs. surfactant. 1:0.5 (a), 1:1 (b), 1:0.25 (c).

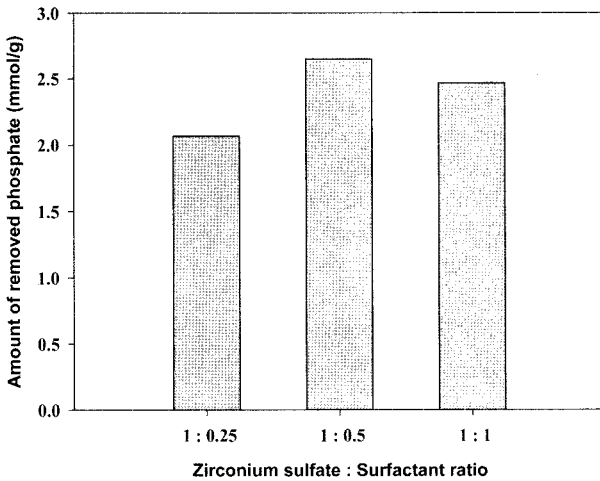


Fig. 7. Amount of removed P on zirconium sulfate vs. surfactant molar ratio. Reaction condition; 400 mg ZS powder, 830.6 mg/L of phosphorus concentration, 60 mL aqueous solution, at 303 °K, 4.7 of initial pH and 24 hr of reaction time.

달리하여 합성한 각각의 ZS에 대하여 hexagonal 구조체를 형성하였는지를 확인하기 위하여 X-ray diffraction pattern 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 1:0.5 (a)의 비율로 합성한 ZS의 (100) 피크가 가장 큰 강도를 나타내고 있으며 (110) 및 (200)의 피크도 역시 (a) 그래프가 가장 뚜렷하게 나타나고 있는 것을 확인할 수 있으므로 1:0.5의 혼합비율로 합성한 ZS가 가장 Hexagonal meso-structure 구조 형성이 뚜렷한 것으로 나타났다. 각각의 비율로 합성된 ZS에 대하여 인 제거능의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 황산지르코늄4수화물과 아세틸트리메틸암모늄브로마이드의 몰 비가 1:0.5의 경우가 가장 인 제거능이 가장 우수한 것으로 나타났으며,

1:1로 계면활성제를 증가했을 경우에는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 몰비가 1:0.25, 1:0.5, 1:1일 때의 각각의 인 제거량은 2.1 mmol-P/g-ZS, 2.7 mmol-P/g-ZS 2.5 mmol-P/g-ZS로 나타났다. 본 실험에서 계면활성제 사용량과 인 제거량을 고려했을 때 1:0.5가 가장 적절한 몰비인 것으로 나타났다.

4. 결론

- 1) 지르코늄계 Hexagonal 메조구조체(ZS)를 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 와 계면활성제의 수열합성으로 제조하였으며 XRD와 TEM 측정 결과, 메조기공경이 약 47 Å인 매우 규칙적인 배열을 가지는 결정체인 것을 확인할 수 있었다. ZS를 인산이온으로 이온교환 반응시켰을 때, 원래의 ZS보다 더욱 안정된 메조구조체를 이루는 것을 알았으며, ZS중의 계면활성제를 제거하기 위하여 소성함으로써 ZS의 기공구조가 파괴되어 (100) 피크 이외에는 나타나지 않는 것을 알았다.
- 2) ZS의 인산이온에 대한 흡착등온선을 작성한 결과 Langmuir 식에 잘 맞는 것으로 나타나 포화교환용량 $a = 3.2$, Langmuir 상수 $b = 0.74$, 상관계수 $r^2 = 0.9917$ 이라는 매우 양호한 인 제거능을 가지는 것을 확인하였다.
- 3) 계면활성제의 Alkyl chain 길이에 따라 ZS를 합성한 결과 C18이 가장 안정된 메조구조체를 형성하는 것으로 나타났다. 합성된 각각의 ZS에 인을 흡착시킨 결과 ZS의 g 당 제거된 인의 양은 C12가 가장 양호한 결과를 얻었으며, 이러한 이유는 합성할 때 C12 계면활성제가 가장 작은 미셀을 형성하여 높은 표면반응을 유도할 수 있기 때문으로 생각된다. 그러나 chain 길이가 C12로 짧아짐에 따라 반응효율은 향상되었으나 안정적인 구조체의 형성정도는 감소되었다.
- 4) $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 와 계면활성제의 혼합 몰비를 달리하여 합성한 각각의 ZS에 대하여 Hexagonal 메조구조체를 형성하였는지를 확인한 결과 1:0.5의 비율로 합성한 ZS의 피크가 가장 큰 강도를 나타내고 있으며 인 제거능도 가장 우수한 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 2005년 환경부 “차세대 핵심 환경 기술개발사업”의 지원으로 수행되었기에 관계 지원기관에 감사드립니다.

참고문헌

김동준, 유성구, 배광수, 이태진, 서길수, Periodic mesoporous organosilica의 합성에 관한 연구, 한국공업화학회지, 14(8), pp. 1076-1080 (2003).
 김민수, 강선홍, 난각을 이용한 폐수중의 인 제거에 관한

- 연구, *상하수도학회지*, **18**(2), pp. 174-180 (2004).
- 김용호, 임수빈, 정호찬, 이억재, 조진규, 완전호합형 정석탈인반응조에서 미분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인의 회수, *한국물환경학회지*, **21**(1), pp. 59-65 (2005).
- 김종석, 유명진, 굴 껍질의 정석 반응을 이용한 하수중의 인 제거에 관한 연구, *대한환경공학회 추계 학술발표회 논문초록집*, pp. 66-70 (1997).
- 김화중, 유재철, MCM-41 분자체의 합성에 초기 pH가 미치는 영향, *한국공업화학지*, **8**(3), pp. 463-472 (1997).
- 유성구, 이두형, 서길수, 이태진, 구형 메조포어 MCM-41의 합성에 관한 연구, *한국공업화학지*, **10**(7), pp. 1096-1098 (1999).
- 이병천, 이관용, 이상협, 최용수, 박기영, 지르코늄 메조기공 구조체를 이용한 수중의 인 제거, *상하수도학회지*, **19**(4), pp. 455-461 (2005).
- 장훈, 강선홍, 정석탈인법의 정석재료로서의 소뼈의 활용성에 관한 연구, *한국물환경학회지*, **17**(4), pp. 517-524 (2001).
- Arora, M. L., Edwin, F. B., and Margaret, B. U., Technology Evaluation of Sequencing Batch Reactors, *J. WPCF*, **57**(8), pp. 56-71 (1985).
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C.T-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., and Schlenker, J. L., A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(27), pp. 10834-10843 (1992).
- Behrman, T. K., Weil, G. W., and Jones, E. R., A Review of Biological Phosphorus Removal Technology, *Water pollution control federation annual conference*, Walsh, October (1983).
- Ciesla, U., Schacht, S., Stucky, G. D., Unger, K. K. and Schuth, F., 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 (1996).
- Ciesla, U., Froba, M., Stucky, G. and Schuth, F., Highly Ordered Porous Zirconias from Surfactant-controlled Syntheses: Zirconium Oxide-sulfate and Zirconium Oxo Phosphate, *Chem. Mater.*, **11**(2), pp. 227-234 (1999).
- Iwamoto, M., Kitagawa, H., Watanabe, Y., Higly Effective Removal of Arsenate and Arsenite Ion through Anion Exchange on Zirconium Sulfate-surfactant Micelle Mesostructure, *Chemistry Letters*, pp. 814-815 (2002).
- Lee, J. W., Yoo, U., J., and Chung, T. H., Evaluation of Organic Wastes as a Carbon Source for Improvement of the Biological Nutrient Removal, *Proceeding of Asian Waterqual '99*, pp. 487-492 (1999).
- Ozacar, M., Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution onto Alunite, *Chemosphere*, **51**, pp. 321-327 (2003).
- Putman, B., Meeren, P. V. and Thierens, D., Reduced Bovine Serum Albumin Adsorption by Prephosphatation of Powered Zirconium Oxide, *Colloids and Surfaces*, **121**, pp. 81-88 (1997).
- Reddy, J. S. and Sayari, A., Nanporous Zirconium Oxide Prepared Using the Supramolecular Templating Aapproach, *Catalysis Letter*, **38**, pp. 219-223 (1996).
- Sayari, A., Characterization of Microporous-mesoporous MCM-41 Silicates Prepared in the Presence of Octyltrimethylammonium Bromide, *Catalysis Letter*, **49**, pp. 147- 153 (1997).
- Takai, T., 지르코늄계 흡착제에 의한 탈인 및 자원화 기술, *첨단환경기술*, **5**, pp. 22-28 (2002).
- Weston, Roy F Inc., Emerging Technology Assessment of Phostrip, A/O, and Bardenpho Processes for Biological Phosphorus Removal, *USEPA Contract No. 68-03-3019* (1984).
- Wu, P. and Iwamoto, M., Anion Exchange between Sulfate Ion and Hydrogenphosphate Ion to form Mesoporous Zirconium-Phosphorus Complex Oxide, *Chemistry Letters*, pp. 1213-1214 (1998).
- Zoltek, J. Jr, Phosphorous Removal by Orthophosphate Nucleation, *Journal of WPCF*, **46**(11), pp. 2498-2520 (1974).