



표면개질된 *Pinus rigida* 분말에 의한 하수의 인산염 제거

Phosphate Removal from Wastewater by Surface-Modified *Pinus rigida* Powder

정명선 · 김영관*

Jeong, Myoung-Sun · Kim, Yeong-Kwan*

강원대학교 환경공학과

(2011년 1월 31일 접수 ; 2011년 4월 11일 수정 ; 2011년 4월 13일 채택)

Abstract

This research was performed to evaluate the efficacy of phosphate removal from wastewater by surface-modified wood powder and to clarify the removal mechanisms. In this work, *Pinus rigida* which is abundant in Korea and has little economic value was used in preparation of the wood powder as a sorbent material. The experiments were carried out in 2 phases, isothermal adsorption test and column test. The results of adsorption test fitted well both the Langmuir and Freundlich isothermal equations. Adsorption capacity was highest with the bark powder followed by the mixed powder(50% bark powder and 50% woody powder) and woody powder. Phosphate removal efficiency was as high as 98% at initial phosphate concentration of 50mg/L. Specific surface area of the powder increased following the experiment and phosphate removal was speculated to occur through adsorption mechanism. Energy dispersive X-ray analysis(EDXA) revealed that the phosphate adsorbed onto the surface of the powder was in the form of strengite($FePO_4$).

Key words : *Pinus rigida*, phosphate, isothermal, adsorption, mechanism

주제어 : 소나무, 인산염, 등은, 흡착, 기작

1. 서론

목재는 인류에게 매우 유용한 재료로서 여러 가지 가공과정을 거쳐 인간의 생활에 이용되어 왔으며 산림자원은 우리가 보전해야 할 중요한 자원이다. 산림자원 중에는 특정한 필요성에 의하여 별목하더라도 경제적인 이용도가 낮은 이유로 활용되지 못하고 거의 폐기물로 취급되어 소각되거나 매립 처분되고 있는 비경제성 목재도 있는데 이러한 비경제성 목재는 폐목재와 함께 폐기물 문제를 야기시키고 있다.

목재 가공 시 목재의 약 10~15% 정도가 폐목재로 발생되고 있는데 우리나라의 경우 목재가공업체에서는 이들 폐목재의 처분방법을 쉽게 찾지 못하고 있으며 임목부산물의 재활용율은 10% 정도에 그치고 있다 (환경부, 2007). 뿐만 아니라 산간지역에서는 간벌작업으로 인하여 베어진 목재들이 산간지역에 그대로 방치되고 있어 목재 가공 시 발생하는 폐목재와 더불어 새로운 환경문제를 일으키고 있다.

폐목재의 재활용은 환경과 밀접한 관계가 있기 때문에 재활용하게 되면 폐기물 발생의 감소효과를 얻을 수 있는데,

* Corresponding author Tel:+82-33-250-6350, Fax:+82-33-254-6357, E-mail: yeong@kangwon.ac.kr(Kim, Y.)

좁은 국토를 적절하게 관리·운영하여야 하는 우리나라로서는 고형폐기물의 재활용은 매립공간의 절약, 에너지 소비량의 감소뿐만 아니라 환경에 많은 기여를 하고 있는 산림자원을 보호할 수 있다는 견지에서 대단히 바람직하다. 또한 우리나라에서는 산림생태계를 대상으로 오랫동안 인위적인 이용과 파괴, 농경지로의 전용, 도로 개설, 그리고 도시와 공장 건설 등으로 그 고유한 구조와 기능이 대부분 소멸되었다. 특히 훼손된 생태계를 계속 방치하면 더 큰 재앙으로 다가올 수 있으므로 산림생태계의 구조와 기능을 안정적으로 회복시키는 일은 시급한 과제라고 할 수 있다.

이를 위해서는 경제적 가치가 없어 폐기되는 목질 자원을 활용하여 환경소재로 사용될 수 있는 가능성을 부여함으로써 폐 산림자원의 효율을 극대화시켜 나가야 할 것이다. 비경제성 목재를 이용하여 환경을 정화할 수 있는 방법을 찾아내고 정화기능을 향상시킴으로써 비경제성 목재의 활용 방안을 강구하기 위하여 국내외에서 노력이 있어 왔는데 대표적으로 중금속 이온과 친화력이 있으며 동시에 저렴한 lignocellulosic 물질이 흡착제로 고려되고 있다 (Bailey et al., 1999). 비교적 최근에 정화대상 오염물질로서 폐수에 용존되어 있는 중금속 (Palma et al., 2003, 박세근 등, 2007, 오미영과 김영관, 2006)을 비롯하여 인산염 (Johansson and Gustaffson, 2000, 양경민과 김영관, 2009)의 흡착에 대한 연구가 진행되었다. 중금속 제거효과는 나무의 종류, 목재분말의 크기, 수용액의 특성에 따라 차이가 있는데 (Saeed et al., 2005) 중금속의 결합에 관여하는 기능기는 hydroxyl, carboxylic, phenolic 작용기 등으로 알려져 있다 (Rowell, 2004).

하수의 인산염을 제거하기 위한 수단으로 화학적 침전 외에 흡착제를 이용할 수 있는데 activated alumina, zirconium oxides을 사용한 경우 90% 정도의 제거가 가능하다 (Zhao and Sengupta, 1998). 갈습계열 흡착제를 이용한 인산염 제거 연구에서 Khadhraoui 등(2002)은 인산염 제거기작은 흡착제의 겉표면에 crystalline hydroxyapatite가 생성되었기 때문으로 보고하였다. 본 연구에서는 주위에서 흔히 볼 수 있는 나무로서 별다른 수요가 없는 비경제성 목재인 리기다 소나무(*Pinus rigida*)를 분말 형태로 변형하여 분말의 공극 및 표면에 화학적 작용기를 추가하여 수용액에 존재하는 인산염의 제거효과를 평가하고 인산염 제거에 관여된 기작을 규명하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

목재는 크게 수피 부분과 목질 부분으로 구별될 수 있는

데, 본 연구에서는 리기다 소나무의 수피부분과 목질부분을 구분하지 않고 혼합시킨 목재 분말을 사용하였다. 수피의 경우 물리적 강도가 낮아 쉽게 분쇄되기 때문에 직접 Wiley Mill을 이용하여 분말형태로 분쇄하였다. 목질은 일정한 강도를 가지고 있으므로 파쇄를 용이하게 하기 위해 먼저 50cm 길이로 자른 후 상온에서 7일 이상 건조시켰다. 이것을 톱과 도끼를 이용하여 3~5cm 사이로 자른 다음 아스팔트 파쇄용 crusher로 1cm 정도의 chip 형태로 만들고 이를 다시 Wiley Mill로 5회 반복하여 분쇄하였다.

실험에 사용한 리기다 소나무의 목질 분말과 수피 분말의 입자 분포를 Laser particle size analyzer (Model Mastersizer 2000)를 이용하여 각각 분석한 결과, 목질 분말과 수피 분말 모두 200~1,500 μ m 범위의 입자가 전체의 80% 정도를 차지하였다. 분석은 20회에 걸쳐 실시하였으며, 목질과 수피분말의 횡수별 분포 값들을 평균하여 Fig. 1에 제시하였다. 목질분말의 화학적 조성은 원소 함량(atom percent content)으로 탄소(C)가 57%, 산소(O)가 42% 이었으며 수피의 조성도 탄소와 산소가 각각 62%와 37%로 전체 원소 중 99%를 차지하였고 혼합분말의 겉보기밀도는 0.6 g/cm³를 나타내었다 (정명선, 2004).

목재 분말이 수용액에서 장시간동안 체류할 경우, tannin 성분과 같은 색소함유물질이 용출되어 목재 특유의 색도가 유발될 수 있으며 용출되는 색도를 제거하기 위해서는 화학적 전처리가 필요하다. Tannin은 수용성 polyphenyl의 총칭으로서 목재의 흡착능에 기여를 하지만 색도의 유발문제를 해결하기 위해서는 탈색과정을 거쳐야 한다. 목재분말의 전처리에 HNO₃, HCHO, H₂SO₄ 그리고 NaOH과 같은 산-알칼리 용액이 이용되는데 각각의 용액이 분말입자의 형태나 특성에 미치는 영향은 모두 다르다 (백기현 등, 1996). 본 실험에서는 목재의 tannin 성분에 의하여 나타나는 색도를 미리 용출시키기 위하여 전처리 단계로서 0.1N NaOH 용액에 분말을 30분 동안 담근 후 증류수로 충분히 세척하여 pH를 낮춘 다음 건조시켰다.

색도를 용출시킨 후 목재분말의 인 제거기능으로서 분말표면에 인의 화학적침전을 위한 작용기를 부여하기 위하여 Fe 이온을 이용하였다. 목재분말에 작용기를 부여하기 위한 전처리과정에서 FeCl₃ 10,000mg/L(as Fe) 용액에 carrier의 역할을 하는 clay를 20g/L 첨가한 다음, 목재분말을 첨가하고 30분 동안 혼합한 다음 고액분리 후 50°C에서 건조 후 증류수로 세척하여 사용하였다. 분말의 전처리 단계에서 Fe 농도를 10,000mg/L로 조절된 것은 Fe 농도를 결정하기 위한 예비실험 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 이 농도에서 인 제거효율이 우수하였고 Fe의 용출이 미미하였기 때문이다. 혼합분말의 전처리과정을 요약하면 Fig. 2와 같다.

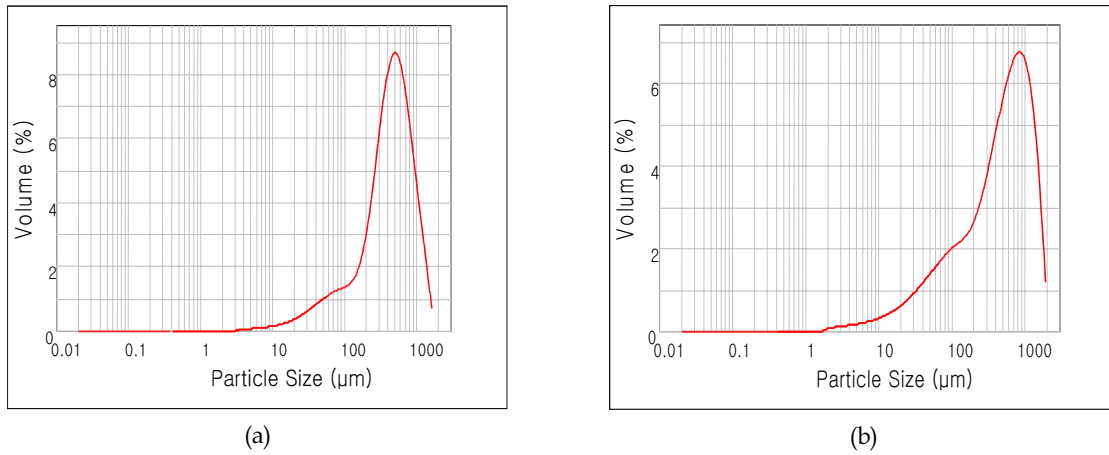


Fig. 1 Particle size distribution of (a)woody powder and (b)bark powder.

Table 1. Phosphorus removal and Fe concentration following the adsorption test at various initial FeCl₃ concentration. Initial phosphate concentration was 50mg/L.

Initial Fe conc. (mg/L)	P removal (%)	Fe conc. in supernatant (mg/L)
0	0	0
100	20	0.08
1,000	30	0.10
5,000	71	0.12
10,000	95	0.15



Fig. 2. Surface modification procedure for phosphorus removal.

목질분말과 수피분말의 적정 혼합비율은 각 분말의 혼합 비율에 따른 유출수에서의 인 제거효율, 흡광도로 측정된 색도의 용출정도, Fe 농도에 따른 인 제거효율, 그리고 분말로부터의 Fe 이온의 용출량에 대한 결과를 기준으로 결정하였다. 본 연구에서는 Table 2에서와 같이 인 제거 효율이 80% 이고 색도의 용출도 육안으로 식별이 어려운 5:5의 혼합 비율을 적정하다고 판단하여 5:5의 혼합비율을 적용하여 목재분말 시료를 준비하였다.

인산염 용액은 KH_2PO_4 (Shinyo Pure Chemicals, Japan) stock solution 1,000mg/L 를 희석하여 50mg/L 인 용액으로 제조하여 사용하였다. 그리고 Fig. 3은 전처리된 혼합분말에 대한 EDXA spectrum으로서 C와 O 그리고 clay 입자에서 볼 수 있는 Al과 Si 외에 전처리에 사용된 Fe와 Cl 성분이 분말표면에 부착되었음을 보여주고 있다. 이 결과에 따라 혼합분말의 표면과 공극 내에 clay 입자가 골고루 흡착되는 있는 것으로 추정하였다.

2.2 실험방법

전처리를 통해 표면이 개질된 목질분말, 수피분말, 그리고 혼합분말을 대상으로 등온흡착실험을 수행하였고 컬럼 실험은 목질과 수피분말이 혼합된 분말을 이용하여 수행하였다. 먼저, 등온흡착실험에서는 분말시료를 0g, 1.0g, 1.5g, 2.0g, 2.5g, 3.0g씩 각각 500mL 삼각플라스크에 넣은 후 인산염($\text{PO}_4\text{-P}$) 농도 50mg/L 용액을 250mL 씩 주입하였다. 인산염 용액을 첨가 후 플라스크를 shaking incubator에 고정시키고 20°C, 150rpm에서 2시간 동안 교반하였다. 예비실험결과(결과 미제시) 2시간의 흡착시간

은 평형에 도달하는데 충분한 것으로 확인되었다. 시료의 초기 pH는 5.0으로 조절하였는데 기존 문헌에(양경민과 김영관, 2009) 의하면 인산염의 제거는 산성 조건에서 효율적이었다.

컬럼실험에서는 시간이 경과함에 따라 인 제거기작 반응에 영향을 미칠 수 있는 pH의 변화를 최소화하고 충전된 목재분말의 channeling 현상을 방지하기 위해 chromatograph에서 많이 사용되는 minicolumn을 이용하였다. 이 minicolumn의 지름은 11mm 이고 길이가 100mm 이며 유효부피는 9.5mL 로 PE(polyethylene) 재질이다. 컬럼 내에 FeCl_3 용액과 clay 입자로 전처리한 목재분말 2.5g을 9cm의 높이로 충전시킨 다음 정량펌프 (Masterflex feed pump, Cole Parmer Co., USA)를 이용하여 유입수를 3mL/min 씩 주입하였다. 유입수의 주입량은 유출수의 특성을 분석하기 위해 필요한 시료량과 back pressure에 의한 막힘 현상을 고려하여 결정하였다. 컬럼 유출수 시료는 5분 간격으로 채취하였다.

2.3 분석방법

등온흡착실험에서는 흡착이 완료된 각각의 플라스크로부터 50mL의 시료를 채취하여 pore size가 1.2 μm 인 GF/C로 여과한 다음 분석항목을 측정하였다. 컬럼 유출수의 pH는 채취 후 즉시 측정하였다. COD는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ closed reflux, titrimetric method로 분석하였으며 황산염은 turbidimetric method로 측정하였고, 인산염은 ascorbic method (Standard Methods, 1998)를 이용하여 분석하였다.

Table 2. Phosphorus removal and leaching of color following the adsorption test at various mixing ratios of bark powder and woody powder.

Bark : Woody ratio	P removal (%)	Absorbance, max
1 : 9	68	2.1972
2 : 8	70	2.3054
3 : 7	73	2.5713
4 : 6	76	2.6848
5 : 5	80	2.8128
6 : 4	82	3.0582
7 : 3	83	3.3173
8 : 2	86	3.5482
9 : 1	88	3.8875

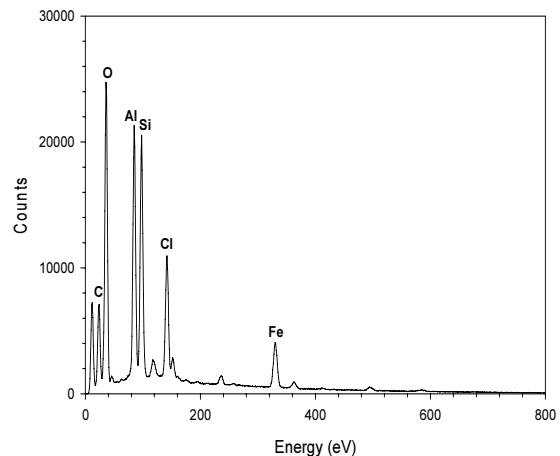


Fig. 3. EDXA spectrum of the mixed powder following the surface modification with FeCl_3 solution and clay particles.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 등온흡착실험

목질 분말, 수피분말, 그리고 혼합분말에 대한 흡착실험결과를 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 구한 상수들은 **Table 3**과 같다. Langmuir isotherm의 경우, 흡착용량(adsorbent capacity)을 나타내는 q_m 값과 흡착 결합에너지(adsorption bond energy)의 크기를 보여주는 상수 K_L 의 값은 수피 분말만을 사용한 경우에 가장 높게 나타났고 목질 분말만을 이용한 것보다 목질 분말과 수피 분말을 혼합하여 사용한 경우 상수들이 더 크게 나타났다. 또한, Freundlich isotherm에서도 K_F 의 값이 수피 분말만을 이용한 경우 가장 높은 값을 보여주었으며 목질 분말과 수피 분말을 혼합한 경우에는 목질 분말만의 것보다 더 큰 값을 나타내어 흡착용량의 증가를 알 수 있었고 흡착강도와 반응에너지를 알 수 있는 상수인 $1/n$ 수치도 수피분말, 혼합된 목재분말 그리고 목질분말의 순서로 그 크기가 감소하였다. 따라서 혼합된 목질분말의 흡착능은 수피분말보다 다소 떨어지지만 인 제거에 있어 별다른

문제가 되지 않을 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 $FeCl_3$ 용액과 clay 입자로 전처리된 혼합 분말을 이용하여 등온흡착실험을 실시한 후 건조하여 SEM (JEOL, JSM-5410) 촬영을 실시한 사진이다. 흡착실험과정에서 혼합 분말이 첨가된 시료를 150rpm 으로 교반하였으나 사진에서 볼 수 있는 것과 같이 목재 표면의 clay 입자가 부착되어 있어 clay 입자를 분말 표면에 흡착시키는데 $FeCl_3$ 용액 이외에 별도의 물질이 필요하지 않음을 알 수 있었다. 부착되어 있는 clay 입자의 형태는 흡착실험에 사용되기 전에 관찰한 것보다 뚜렷한 모양을 유지하고 있었으며 clay 입자의 표면이 흡착반응에 의해 표면적이 늘어남에 따라 clay 입자의 크기가 증가한 것으로 관찰되었다. 이것은 흡착반응에 의해 clay 입자의 표면에 흡착물이 형성되어 clay 입자의 크기가 증가한 것으로 판단된다.

목재분말에 의한 인의 제거사실을 확인하기 위해 등온흡착실험 전후의 분말표면에 대한 EDXA (JEOL, JSM-5410) spectrum을 비교하였다. 실험실시 전 (**Fig. 3** 참조)과 비교하였을 때 **Fig. 5**에서 보는 바와 같이 흡착실험 실시 후 P 성분이 추가로 확인되었다. 흡착된 인의 양과 존

Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm constants

	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Wood	0.2164	0.0008	0.882	0.8457	0.0003	0.802
Bark+Wood	1.4806	0.0192	0.903	1.1374	0.0052	0.912
Bark	2.980	0.0250	0.924	2.724	0.0149	0.925

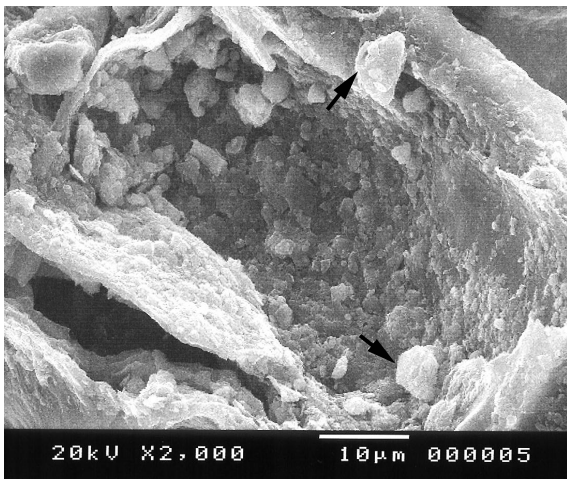


Fig. 4. SEM photo taken on the mixed powder at the conclusion of the adsorption experiment. Arrow indicates the clay particles.

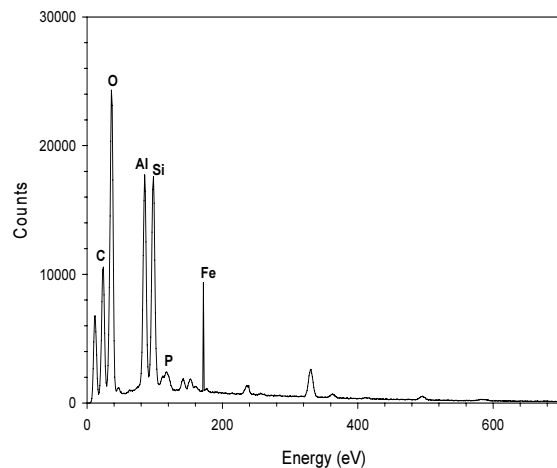


Fig. 5. EDXA spectrum of the mixed powder at the conclusion of the adsorption experiment.

재형태를 확인할 수는 없었지만 Fe와의 결합에 의해 인의 제거가 이루어진 것으로 판단된다.

3.2 컬럼실험

Fig. 6은 인산염의 제거효율과 pH와의 상관관계를 보여주는 그림으로서 유입수의 주입과 동시에 인 농도와 pH가 함께 급격히 감소하였는데 5분 경과 후에 pH는 1.2까지 낮아져 강한 산성을 나타내었고 인산염 초기농도는 10분 경과 후 98% 이상 감소되었다. Fig. 6에서 나타난 pH 변화 범위 (1~4.5)에서 인산이온은 대부분 $H_2PO_4^-$ 형태로 존재하는데, Stumm (1996)에 의하면 pH 2.0~8.5 범위에서 인산염은 $FePO_4(s)$ (strengite)라는 안정적인 고형물 형태로 침전된다. 따라서 실험에서 나타난 pH의 감소는 strengite가 형성되는 과정에서 Fe 이온과의 이온교환기작에 의하여 교환된 H^+ 의 증가로 인한 현상으로 판단되며 최소농도 도달 후 pH가 다시 증가한 것으로 생각된다.

3.3 인의 제거 기작

컬럼실험에서의 인 제거 기작을 물리화화학적 수단으로 확인하기 위해 반응전후의 분말의 물성변화를 측정하였다. 인과 반응한 혼합 분말의 반응 전후 입자 특성 변화를 비교

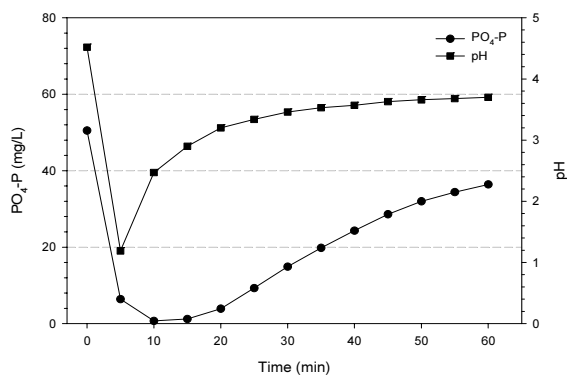


Fig. 6. Time course of phosphate and pH level in the column effluent. Initial phosphate concentration was 50mg/L.

Table 4. Changes of the pore volume and mean pore radius of the powder following the column experiment.

Sorbent's state	Pore volume (cm ³ /g)	Mean pore radius (Å)
Virgin sorbent	0.0075	213.76
After experiment	0.0043	86.24

하였는데 BET분석기 (ASAP2010, ASAP2405, Autopore III 9420, Micromeritics)를 이용하여 입자의 pore volume과 pore radius를 조사하였다. Table 4는 BET분석 결과를 요약한 것으로 분말의 pore volume과 pore radius는 실험 완료 후 모두 감소하였다.

컬럼실험 후 분말표면을 Energy Dispersive X-ray Analysis (EDXA)로 분석한 결과는 Fig. 7과 같이 등온흡착실험결과와 매우 유사하였다. 중금속의 경우 양이온이기 때문에 목재 표면의 hydroxyl, carboxylic, phenolic 작용기에 의해 흡착이 가능하지만 (Rowell, 2004), 음이온인 인산염의 경우는 목재표면의 기능기에 의한 흡착반응이라기 보다는 $FePO_4(s)$ (strengite) 형태의 화학적침전에 의한 제거로 추정된다. 유입수의 반응전후 pH, PO_4-P 의 농도변화와 컬럼 충전제로 사용된 혼합 분말의 특성변화를 종합적으로 고려할 때 $FeCl_3$ 와 clay로 전처리한 혼합 분말을 이용한 인의 제거는 침전물인 $FePO_4$ 형태의 침전반응에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 8과 Fig. 9는 각각 인 제거를 위한 컬럼실험 전과 후의 혼합목재분말을 Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy를 이용하여 분석한 결과이다. 컬럼 실험 전과 후의 FTIR spectrum을 비교하면 전반적으로 유사하나 $750cm^{-1}$ 과 $2300cm^{-1}$ 부근에서 차이를 보여주고 있다. Fig. 9에서 보는 것과 같이 $524.238cm^{-1}$, $1261.443cm^{-1}$ 그리고 $1412.715cm^{-1}$ 는 전형적인 lignin의 spectra이며 $912.135cm^{-1}$, $1004.564cm^{-1}$ 그리고 $3680.172cm^{-1}$ 는 $FeCl_3$ 와 clay에 의한 spectra이다. EDXA분석에서 인이 검출된 결과와 마찬가지로 FTIR분석에서도 wavenumber $749.755cm^{-1}$ 에서 인에 의한 band가 확인되었다.

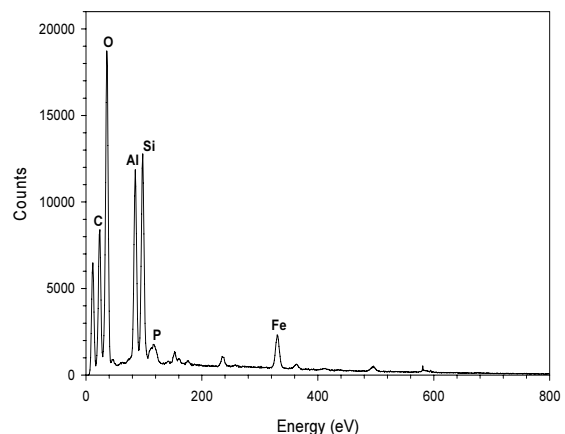


Fig. 7. EDXA spectrum on the mixed powder used in the column test for phosphate removal.

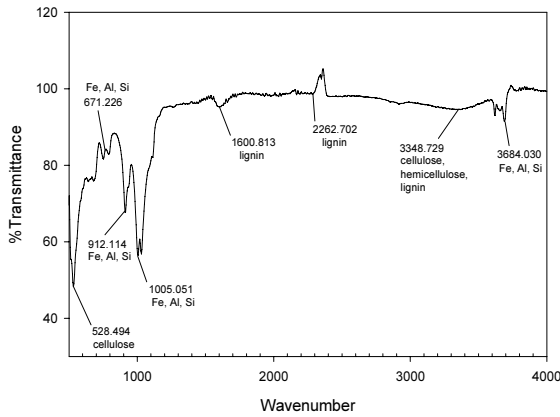


Fig. 8. FTIR spectrum on the mixed powder treated with FeCl₃ solution and clay particles.

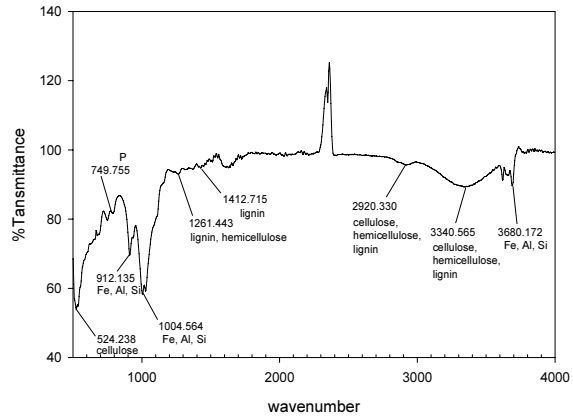


Fig. 9. FTIR spectrum on the mixed powder following the column test.

5. 결론

본 연구에서는 우리나라에 산재하고 있는 비경제성의 리기다 소나무를 목질과 수피 부분으로 나누어 파쇄하여 분말로 제조하고 이를 무게비로 각각 50%씩 혼합한 후 FeCl₃과 clay 혼합액으로 분말을 전처리하여 표면특성을 개질하였다. 등온흡착실험을 통해 인 제거에 대한 특성을 살펴보고 고 컬럼실험을 실시하여 제거 기작을 규명하였다.

본 연구에서 얻은 결과를 정리하면 다음과 같다.

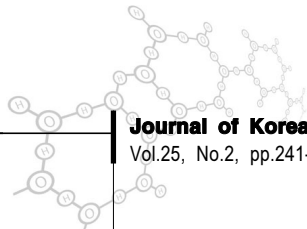
- 1) 리기다 소나무의 수피 분말과 목질 분말을 무게로 50%씩 혼합하여 준비한 혼합 분말 첨가제를 이용한 흡착실험 결과는 Langmuir식과 Freundlich식으로 설명될 수 있었다. 그리고 목질 분말만을 이용하는 것보다는 혼합 분말을 사용하는 경우 인산염의 제거효과가 증가되었다.
- 2) 컬럼실험을 통해 인산염의 제거 반응전과 후의 혼합 분말입자의 물리적 특성을 측정, 비교함으로써 혼합 분말에 의한 인 제거 기작을 확인하였다. 실험이 완료된 후에 pore volume과 mean pore radius는 감소하였으며, specific surface area는 증가하였으며 이를 근거로 혼합 분말을 이용한 인산염의 주요 제거기작은 흡착인 것으로 판단되었다.
- 3) FeCl₃ 용액으로 전처리된 혼합 분말을 사용할 경우 예상되는 문제점으로서 Fe 성분과 색도의 용출문제를 들 수 있는데, 본 연구 결과에서는 용출되는 Fe과 색도는 매우 미미

한 수준으로 나타났다.

- 4) Energy dispersive X-ray analysis(EDXA) 분석 결과, 분말 표면에서 칼슘성분이 검출되지 않음에 따라 폐수내에 존재하는 인산염의 제거는 혼합 분말의 표면에 흡착되고 이어지는 Fe 이온과의 결합을 통하여 FePO₄(s) (strengite) 형태를 이루고 있는 것으로 판단되었다.

참고문헌

- 박세근, 김하나, 양경민 (2007) *Pinus densiflora* 목질을 이용한 수용액 중의 Cu(II) 흡착, *상하수도학회지*, **21**(1), pp. 27-36.
- 백기현, 김동호, 윤승락 (1996) 수피에 의한 중금속 흡착(Ⅰ), *Korean J. Environ. Agric.*, **15**(3), pp. 391-398.
- 양경민, 김영관 (2009) 폐수의 인산염제거를 위한 굴참나무 수피의 활용, *상하수도학회지*, **23**(1), pp. 113-119.
- 오미영, 김영관 (2006) 분말 소나무 수피를 이용한 수용액 중의 납이온 흡착, *상하수도학회지*, **20**(3), pp. 389-395.
- 정명선 (2004) *Pinus rigida* 분말을 이용한 하수처리 효율 개선, 강원대학교 대학원 박사학위논문.
- 환경부 (2007) *폐목재 재활용 활성화 대책*
- APHA-AWWA-WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington D.C.



- Bailey, S.E., Olin, T.J., Brieka, R.M., and Adrian, D.D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, **33**(1), pp. 1706-1709.
- Johansson, L. and Gustafsson, J.P. (2000) Phosphate removal using blast furnace slags and opoka - mechanisms, *Water Res.*, **34**(1), pp. 259-265.
- Khadhraoui, M., Watanabe, T., and Kuroda, M. (2002) The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity, *Water Res.*, **36**(15), pp. 3711-3718.
- Palma, G., Freer, J., and Baeza, J. (2003) Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions, *Water Res.*, **37**(20), pp. 4974-4980.
- Rowell, R.M. (2004) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Saeed, S., Akhter, M.W., and Iqbal, M. (2005) Removal and recovery of heavy metals from aqueous solutions using papaya wood as adsorbent, *Sep. Purif. Technol.*, **45**(1), pp. 25-31.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*, New York, USA, Wiley Interscience.
- Zhao, Y. and Sengupta, A.K. (1998) Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers, *Water. Res.*, **32**(25), pp. 1613-1625.