



# Fe-Mn 입자의 안정화를 통한 인산염 효율 향상

## Enhancement of phosphate removal using stabilized Fe-Mn particle

강서연<sup>1</sup> · 신정우<sup>2</sup> · 안병렬<sup>1\*</sup>  
Seoyeon Kang<sup>1</sup> · Jeongwoo Shin<sup>2</sup> · Byugnryul An<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>상명대학교 건설시스템공학과

<sup>2</sup>상명대학교 건설·환경·의생명공학과

<sup>1</sup>Department of Civil Engineering, Sangmyung University

<sup>2</sup>Department of Civil, Environmental, and Biomedical Engineering, Sangmyung University

### ABSTRACT

The binary oxide adsorbent using Fe and Mn (Fe-Mn) has been prepared by precipitation method to enhance the removal of phosphate. Different amounts of chitosan, a natural organic polymer, were used during preparation of Fe-Mn as a stabilizer to protect an aggregation of Fe-Mn particles. The optimal amount of chitosan has been determined considering the separation of the Fe-Mn particles by gravity from solution and highest removal efficiency of phosphate (Fe-Mn10). The application of Fe-Mn10 increased removal efficiency at least 15% compared to bare Fe-Mn. According to the Langmuir isotherm model, the maximum uptake ( $q_m$ ) and affinity coefficient ( $b$ ) were calculated to be 184 and 240 mg/g, and 4.28 and 7.30 L/mg for Fe-Mn and Fe-Mn10, respectively, indicating 30% and 70% increase. The effect of pH showed that the removal efficiency of phosphate was decrease with increase of pH regardless of type of adsorbent. The enhanced removal efficiency for Fe-Mn10 was maintained in entire range of pH. In the kinetics, both adsorbents obtained 70% removal efficiency within 5 min and 90% removal efficiency was achieved at 1 h. Pseudo second order (PSO) kinetic model showed higher correlation of determination ( $R^2$ ), suggesting chemisorption was the primary phosphate adsorption for both Fe-Mn and Fe-Mn10.

**Key words:** Adsorption, Phosphate, Fe-Mn particle, Chitosan, Kinetic

**주제어:** 흡착, 인산염, 철-망간 입자, 키토산, 반응속도

Received 6 November 2023, revised 2 December 2023, accepted 5 December 2023.

\*Corresponding author: Byugnryul An (E-mail: bran@smu.ac.kr; Fax. 82-41-550-5316, Tel. 82-41-550-5497)

**1 강서연 (석사과정) / Seoyeon Kang (M.S. Student)**

충남 천안시 동남구 상명대길 31, 31066  
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31066, Republic of Korea

**2 신정우 (박사과정) / Jeongwoo Shin (Ph.D. Student)**

충남 천안시 동남구 상명대길 31, 31066  
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31066, Republic of Korea

**1 안병렬 (부교수) / Byugnryul An (Associate Professor)**

충남 천안시 동남구 상명대길 31, 31066  
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31066, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pp. 311-324

pp. 325-334

pp. 335-345

pp. 347-361

pp. 363-373

pp. 375-382

pp. 383-394

pp. 395-408

pp. 409-423

pp. 425-435

pp. 437-446

pp. 447-456

## 1. 서 론

수중에 존재하는 인(Phosphorus, P)은 질소와 같은 영양물질로써, 각종 하·폐수를 통해서 하천 및 호수에 유입된다. 질소와는 달리 낮은 농도로 존재 함에도 조류의 성장을 촉진시켜 부영양화를 일으키며, 녹조 현상으로 인한 생태계 파괴 및 지표수를 대부분 상수원수의 정화에 문제점을 야기한다. 환경부(MOE)는 2012년 이후로 공공하수처리시설의 방류수수질기준을 대상지역과 하수처리용량에 따라 0.2-4 mg/L까지 규제하고 있다 (MOE, 2012). 강화된 규제를 달성하기 위해서 물리·화학·생물학적처리를 통한 연구를 진행하고 있다. 하수처리장의 경우, 1996년부터 생물학적 고도하수처리 방식을 도입하여 생물학적 방법으로 질소와 인을 제거하고 있으나 0.3 mg/L까지 감소한 것을 관찰할 수 있으나(EPA, 2007) 수질 성상 변화에 따른 공정 운영등의 어려움으로 인해 목표수질 달성에 어려움이 있다 (Lim et al., 2013). 물리·화학적 방법으로 총인처리시설을 2차 침전지 이후 설치하여 응집제에 의한 침전을 이용하여 목표수질을 달성하고 있으나 약품에 의한 수질의 2차오염과 슬러지처리등의 문제점등이 존재한다. 따라서 운영의 편리함과 높은 제거효율을 위해 다양한 흡착제를 통한 흡착 공정이 소개되었다 (Shin et al., 2021).

철(Fe)기반 입자를 통한 인산염의 흡착제거는 높은 친화력과 비표면적이 크다는 특징으로 높은 제거효율을 나타내고 있으며 HFO(Hydrous ferric oxide)가 가장 대표적이다 (Aragaw et al., 2021; Zhang et al., 2019). 시너지효과를 위해 철을 기반으로 한 이중 금속(Fe-Ce (Zhang et al., 2005); Fe-Al (Hong et al., 2010); Fe-Mg (Khan et al., 2021); Fe-Cu(Zhang et al., 2021))의 경우 높은 수중 비소의 제거효율을 나타내고 있다. 철기반 이중금속 입자가 높은 흡착력을 나타내고 있음에도, 합성 단계에서 입자표면의 높은 에너지로 인해서 입자간 영집(aggregation) 또는 응집(coagulation)현상으로 표면적의 감소로 인한 흡착능이 감소하는 경향이 있다. 이를 극복하기 위해서, 다양한 유기고분자를 이용한 안정제(stabilizer)를 이용하여 흡착가능한 입자의 표면적의 감소없이 유지 한다 (An and Zhao, 2012).

본 연구에서는 수중의 인산염 흡착을 위해 철과 망간을 이용한 이중금속 (Fe-Mn)에 다양한 안정제 중

키토산을 이용하여 흡착제를 준비하였으며, 회분식 실험을 통해, pH 영향, 등온흡착, 반응속도 실험을 통해 흡착특성을 비교 하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2.1 Fe-Mn 및 Fe-Mn-chitosan 합성

Fe-Mn의 합성은 13.9 g/L의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, USA)와 2.65 g/L의  $\text{KMnO}_4$ (Sigma Aldrich, USA) 용액을 각각 83.3 mL를 1 L 탈이온수(DI, deionized water)에 첨가 후 교반 하였으며, 혼합 용액 교반 시 pH가 7.5가 되도록 NaOH 4 M용액을 사용하여 조정하였다. pH 조정 후 1시간 동안 추가적인 교반을 진행하였으며, 다음과 같이 합성된 입자를 Fe-Mn으로 명명하였다. 생성된 Fe-Mn을 24시간 동안 침전 후, 상등액이 차지하는 비율을 줄이기 위하여 총 부피가 200 mL이 되도록 상등액을 제거하여 사용하였다. 키토산(Sigma Aldrich, USA)을 이용한 Fe-Mn 합성 과정은 Fe-Mn과 동일한 합성 과정에 1% 키토산 용액을 각각 1, 5, 10 mL 추가하여 진행하였으며, 다음과 같이 합성된 Fe-Mn-chitosan을 각각 Fe-Mn1, Fe-Mn5, Fe-Mn10으로 명명하였다.

### 2.2 인산염 제거효율 실험

키토산 주입량에 따른 제거효율 비교를 위하여 Fe-Mn, Fe-Mn1, Fe-Mn5, Fe-Mn10 총 4종을 사용하여 회분식 실험을 진행하였다. 실험은 각 흡착제 1 mL를 50 mL conical tube 담은 후, 초기 농도 10 mg/L, 초기 pH 6.5인 인산염 용액과 48시간 동안 반응시켰다. 반응 시간은 인산염 흡착 평형 도달을 위하여 48시간으로 결정하였으며, 인산염 농도와 pH 측정은 실험 종료 후 일괄 측정하였다. 용액의 초기 pH는 묽은 NaOH나 HCl를 이용하여 적정하였다.

총 4종의 흡착제에 대한 인산염 제거효율(Removal efficiency)은 식 (1)을 이용하여 결정하였다.

$$\text{Removal efficiency} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

여기서, 제거효율은 인산염의 제거효율 (%)을 나타내



며,  $C_0$ 는 초기 인산염 농도 (mg/L),  $C_e$ 는 흡착 평형 후 용액 중의 인산염 평형 농도 (mg/L)이다.

### 2.3 pH 영향 실험

pH가 인산염 제거에 미치는 영향을 확인하기 위하여 초기 pH를 4, 5, 6, 7, 8, 9로 하여 실험을 진행하였다. 실험은 각 pH로 조정된 초기 농도 25 mg/L 인산염 용액과 2 mL의 Fe-Mn, Fe-Mn10을 50 mL tube 담아 48시간 동안 반응하였다. 반응시간 동안 pH를 0.1 M HCl과 NaOH 용액을 사용하여 초기 pH로 유지하였으며, 인산염 농도와 pH는 실험 종료 후 일괄 측정하였다.

### 2.4 등온흡착 실험

등온흡착 실험은 흡착제 Fe-Mn과 Fe-Mn10의 주입량을 2 mL로 고정하고, 인산염 초기 농도를 0-50 mg/L로 변화시키는 등질량 조건으로 진행하였다. 농도 별 인산염 용액의 초기 pH를 6.0-6.5로 조정하였고 50 mL conical tube를 이용하여 48시간 동안 반응하였다. 인산염 농도와 pH 측정은 실험 종료 후 일괄 측정하였으며, 두 흡착제에 대한 인산염 흡착량은 식 (2)를 이용하여 결정하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (2)$$

여기서,  $q_e$ 는 흡착 평형 상태에서 흡착제 단위 g당 인산염의 흡착량 (mg/g)을 나타내며,  $C_0$ 는 초기 인산염 농도 (mg/L),  $C_e$ 는 흡착 평형 후 용액 중의 인산염 평형 농도 (mg/L),  $V$ 는 용액의 부피 (L),  $W$ 는 흡착제의 질량 (g)이다.

#### 2.4.1 Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식(식 (3))은 1918년에 고형물에 가스 흡착량을 나타내기 위해서 처음 연구되었다 (Langmuir, 1918). Langmuir 등온흡착식은 흡착된 분자 간의 상호작용이 발생하지 않아 흡착이 단일층에서만 진행이 되며, 평형 조건이 이루어졌다는 가정하에 진행된다. 반응속도 측면에서는 흡착과 탈착이 동일한 속도로 진행이 되지만, 실제로는 흡착질간의 척력이

작용하여 흡착열이 감소하고 흡착제의 표면은 불균일한 특징을 가지고 있다.

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (3)$$

여기서,  $q_m$ 은 Langmuir 최대 흡착량 (mg/g),  $b$ 는 Langmuir 등온흡착 상수이다.

#### 2.4.2 Freundlich 등온흡착식

다중층(multilayer)흡착을 설명하는 Freundlich 등온흡착식은 식 (4)로 정의된다 (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

$K_f$ 는 Freundlich 상수,  $n$ 값은 흡착 동력의 크기를 나타내며  $1/n$ 은 흡착 또는 흡착제 표면에서의 불균일도를 의미한다.  $1/n$  값이 0-1일 때, 흡착이 용이하게 진행됨을 의미하며 1보다 클 경우 흡착이 불리하게 진행됨을 의미한다 (Al-Ghouti and Da'ana, 2020).

### 2.5 반응속도 실험

반응속도 실험은 250 mL 유리병에 Fe-Mn과 Fe-Mn10을 8 mL 담은 후, 초기 농도는 10 mg/L, 초기 pH 6.5인 인산염 용액을 첨가하여 48시간 동안 인큐베이터(JSSI-100T, Korea)로 반응시켰다. 일정한 시간에 상등액을 필터(Millex-GP, Ireland)를 사용하여 추출 후 냉장 보관하였으며, 실험 종료 후 농도 및 pH를 측정하였다.

유사 1차 반응속도 모델(pseudo-first-order, PFO)과 유사 2차 반응속도 모델(pseudo-second-order, PSO)은 식 (5)와 식 (6)으로 비선형식으로 나타낼 수 있으며, 선형식으로 식 (7)과 (8)로 각각 나타낼 수 있다 (Largergren, 1898; Ho and Mckay, 1998).

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (6)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k \cdot t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (8)$$

여기서,  $k_1$ 과  $k_2$ 는 유사 1차, 2차 반응속도 상수,  $q_e$ 는 평형상태에서의 흡착제 단위 g당 흡착된 인산염의 흡착량 (mg/g),  $q_t$ 는 반응시간 t에 따른 흡착제 단위 g당 흡착된 인산염의 흡착량 (mg/g), 그리고 t는 반응시간 (h)을 의미한다.

### 2.6 분석 방법

HS-1000Plus(HUMAS, Korea)와 ion chromatography (IC) (Model:ICS-100, Dionex, Sunnyvale, USA) 사용하여 인산염 농도 분석을 진행하였으며, 시료의 pH 측정은 pH 전극(Orion Star A211, Thermo Scientific, USA)을 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Fe-Mn과 Fe-Mn-chitosan을 이용한 인산염 제거효율 비교

Fig. 1은 Fe-Mn과 키토산 주입량에 따른 Fe-Mn-chitosan 3종(Fe-Mn1, Fe-Mn3, Fe-Mn10)의 인산염 제거효율을 나타낸 것이다. Fe-Mn의 경우 인산염 제거효율은 60%이었으며 Fe-Mn1, Fe-Mn5, Fe-Mn10은 각각 69.4, 68.7, 76.4%로 합성단계에서 키토산의 양이 증가할수록 인산염의 제거효율이 향상됨을 알 수 있다. 이는 Fe-Mn 입자 합성시 키토산이 입자의 안정제로의 역할을 의미한다. Fe-Mn1과 Fe-Mn5에서 키토산의 양이 증가했음에도 인산염의 제거효율의 차이를 보이지 것은 Fe-Mn입자의 안정을 위해서는 일정량 이상의 키토산 주입량이 필요한 것으로 판단되며, 본 실험에서는 Fe-Mn10에서 최적의 키토산 주입량을 결정할 수 있다. 더 높은 농도의 키토산을 이용하여 Fe-Mn 합성 할 경우, 입자의 안정성이 높아져 중력 침전이 되지 않아 고액분리에 어려움이 있다. 따라서 인산염 제거효율향상을 위해서 Fe-Mn10으로 결정했으며 Fe-Mn과 비교하였다.

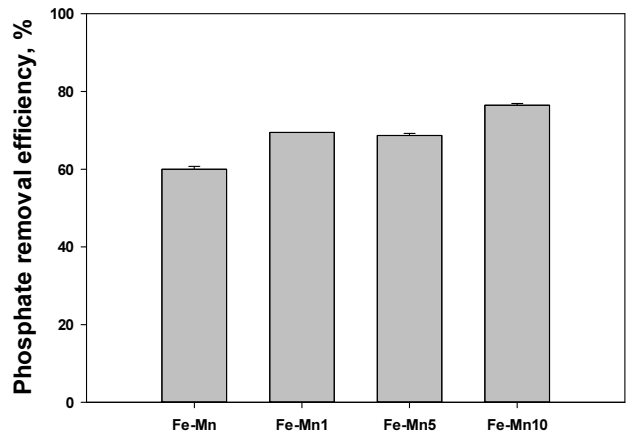


Fig. 1. Phosphate removal efficiency for Fe-Mn, Fe-Mn1, Fe-Mn5 and Fe-Mn10 in a 20 mg/L initial phosphate at pH 6.5.

### 3.2 pH 영향 실험

Fig. 2는 pH에 따른 Fe-Mn과 Fe-Mn10의 인산염 제거 효율을 나타낸 것이다. pH가 인산염흡착에 미치는 영향은 크게 두가지이다. 첫째는 인산염의 수중에 존재하는 종(species)이 수중의 pH에 의해 결정된다. 인산염의  $pK_a$ 값은 각각 2.14, 7.20, 12.4로 수중의 pH에 따라 강산성에서는  $H_3PO_4$ , 와  $H_2PO_4^-$ , 약산성, 중성, 약염기성에서는  $HPO_4^{2-}$ , 그리고 강염기성에서는  $PO_4^{3-}$ 가 주요 종으로 존재한다 (Kim and An, 2021). 본 실험조건(pH 4-9)에서의 인산염의 경우  $H_2PO_4^-$ (pH 4-7.2)와  $HPO_4^{2-}$ (pH 7.2-9.0)로 주로 존재한다. 두번째는 pH에 의한 양성자화(protonation)의 정도에 따라 흡착제의 표면 전하가 결정된다 (Shin et al., 2021). 낮은 pH 조건에서 흡착제 표면의 음전하를 띠는 표면이 양성자화되어 흡착제 표면에 양전하를 띠는 면적이 증가하게 되며, pH가 증가하면 OH<sup>-</sup>의 탈양성자화 반응이 이루어지며 수중의 OH<sup>-</sup>와 인산염은 경쟁하게 된다 (An and Zhao, 2012; Du et al., 2017).

두 흡착제 모두 강산성 조건인 pH 4에서 Fe-Mn은 63.1%, Fe-Mn10은 73.6%로 가장 높게 나타났으며, pH가 증가할수록 인산염 제거효율이 감소하였다. 따라서 Fe-Mn과 Fe-Mn10은 pH 산성 조건에서 정전기력 인력에 의해 높은 제거효율을 보였으며, pH가 증가할수록 흡착제 표면과 인산염의 정전기적인 반발과 하이드록실기(OH<sup>-</sup>)와의 경쟁으로 인하여 제거효율이 감소하는 것으로 판단된다. Fe-Mn10의 경우, 모든 pH 영역에서 10-12%의 향상된 제거효율을 나타내고 있다

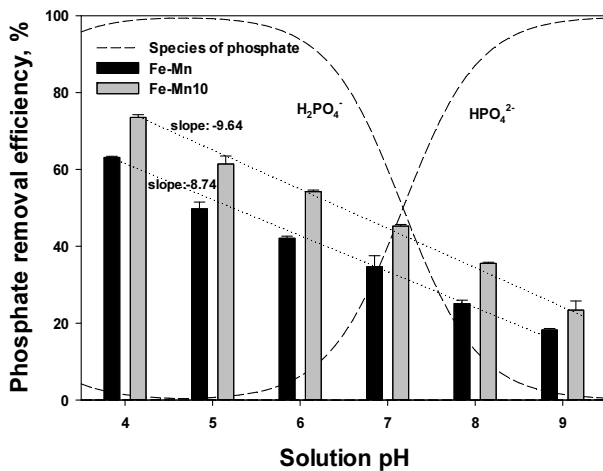


Fig. 2. Phosphate removal efficiency for Fe-Mn and Fe-Mn10 as a function of time in a 25 mg/L of initial phosphate.

며, 각 pH에서 Fe-Mn10의 향상된 제거효율의 변화는 나타나지 않는 것으로 보인다. 이는 pH 증가에 따른 제거효율 감소율을 기울기로 나타내었을 때 Fe-Mn은 -8.74, Fe-Mn10은 -9.64로 유사한 기울기를 나타냄으로써 인산염의 제거효율은 정전기력에 의해서 결정됨을 확인 할 수 있다.

### 3.3 등온흡착 실험

일반적으로 Langmuir와 Freundlich 등온흡착모델식은 물리 또는 화학적 흡착을 결정하는데 사용이 되며, 최대흡착량 및 친화도(affinity)의 비교가 가능하다. Fig. 3과 Table 1은 등온흡착모델식을 이용하여 구한 값을 나타내고 있다. R<sup>2</sup> 값을 비교하였을 경우, 두 흡착제는 Freundlich 등온흡착식을 적용하였을 때 Langmuir의 적용보다 높은 값을 나타내고 있으며 이를 바탕으로 인산염의 흡착이 물리적 흡착이며, 다중층 흡착이 이루어진다고 판단할 수 있다 (Kaushal and Shingh, 2017). Q<sub>m</sub>과 K<sub>F</sub>는 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식에서 최대흡착량을 나타내며, Fe-Mn과 Fe-Mn10에서 Q<sub>m</sub>은 각각 184 mg/g과 240 mg/g, K<sub>F</sub>는 158과 190으로 Fe-Mn10의 경우 Q<sub>m</sub>과 K<sub>F</sub>에서 각각 42.8와 20.3% 증가된 값을 얻을 수 있다. Langmuir모델을 이용하여 얻은 b의 경우, 친화도를 나타낸다 (Kim and An, 2021). Fe-Mn과 Fe-Mn10의 경우, 각각 4.28과 7.30을 나타내고 있다. 이는 Fe-Mn10의 경우 인산염에 대한 친화도가 증가하였음을 나타내고 있다.

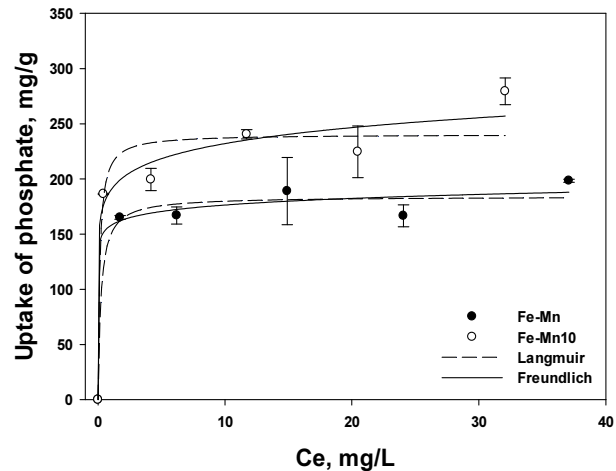


Fig. 3. Nonlinear Langmuir and Freundlich isotherm model for phosphate for Fe-Mn and Fe-Mn10.

Table 1. Values of the parameters calculated by non-linear Langmuir and Freundlich isotherm equation

Type of isotherm	Parameter	Fe-Mn	Fe-Mn10
Langmuir	q <sub>m</sub> (mg/g)	184	240
	b (g/mg)	4.28	7.30
	R <sup>2</sup>	0.976	0.939
Freundlich	K <sub>F</sub> ((mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> )	158	190
	1/n	0.0484	0.0875
	n	13.9	9.92
	R <sup>2</sup>	0.980	0.971

### 3.4 반응속도 실험

Fe-Mn과 Fe-Mn10 흡착반응 속도 비교를 위하여 실험을 진행하였다. Fig. 4는 반응 시간에 따른 인산염 제거효율을 나타낸 것이다. Fig. 4(a)에 의하면 두 흡착제 모두 반응시간이 12시간에서 인산염의 흡착반응이 평형에 도달하는 것으로 나타났으며, 반응 1시간에서 전체 흡착의 90%이상이 달성되었으며, 반응시간 5분(본 실험에서 가장 짧은 시간)후 경우, 두 흡착제 모두 전체 제거효율의 73%정도가 달성되었다 (Fig. 4(b)). 또한 Fe-Mn10은 전체 반응 시간 동안 Fe-Mn보다 10% 이상의 향상된 제거효율을 지속적으로 나타내고 있으며, 반응시간 10분이후부터 제거효율의 차이를 보여준다 (Fig. 4(a), dash line).

pp. 311-324  
pp. 325-334  
pp. 335-345  
pp. 347-361  
pp. 363-373  
pp. 375-382  
pp. 383-394  
pp. 395-408  
pp. 409-423  
pp. 425-435  
pp. 437-446  
pp. 447-456



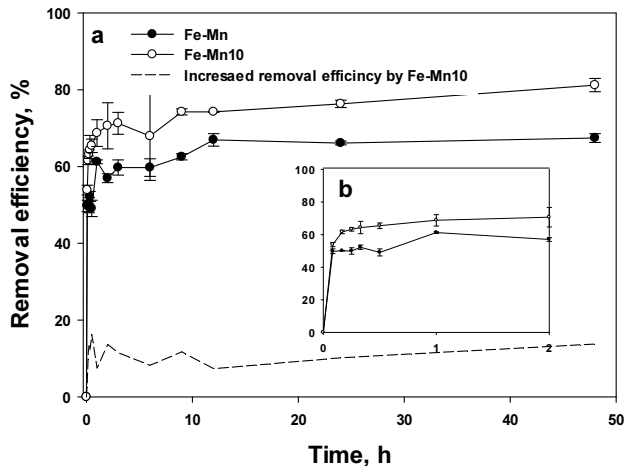


Fig. 4. Phosphate removal efficiency for Fe-Mn and Fe-Mn10 at pH 6.5 in a 10 mg/L of initial phosphate.

두 흡착제의 인산염 흡착량( $q_e$ )을 이용하여 비선형 유사 1차(PFO, 식 (5)), 2차(PSO 식 (6)) 반응속도식에 적용한 값을 Table 2와 Fig. 5 나타내어 반응속도에 대한 정량적 비교를 진행하였다.  $R^2$ 값 비교의 경우, Fe-Mn10의 경우 PFO와 PSO에서 0.9이상으로 Fe-Mn

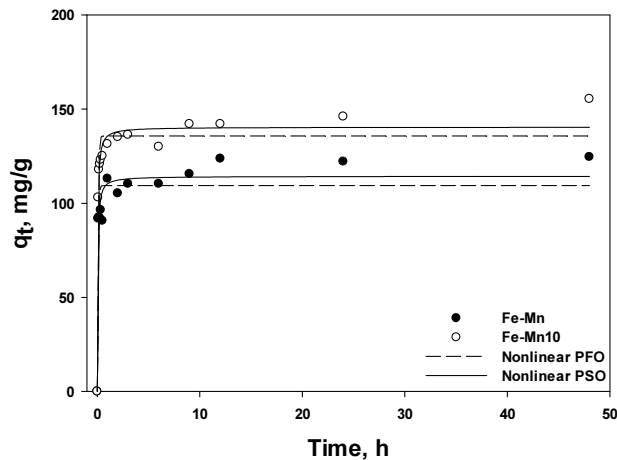


Fig. 5. Nonlinear pseudo-first-order (PFO) and pseudo-second-order (PSO) kinetic for Fe-Mn and Fe-Mn10.

보다 높은 값을 나타내었으며, 흡착제의 종류에 상관 없이 PSO에서 상대적으로 높은  $R^2$  값을 나타내었다. 속도 상수를 의미하는  $k_1$ 과  $k_2$ 값이 높을수록 반응속도가 빠름을 의미한다.  $k_1$ 과  $k_2$ 의 절대값을 서로 비교할 수 없지만,  $k_1$ 과  $k_2$  각각에 대한 상대적 비교를 하였다 (Shin et al., 2021). Fe-Mn10의 속도 상수 값이 PFO에서 약 16%, PSO에서는 약 15% 정도 감소한 값을 보여준다. 이는 흡착제의 표면에 키토산의 존재로 인해 인산염의 반응속도는 상대적으로 느리지는 경향을 나타낸다 (Kim et al., 2019). 인산염 흡착량( $q_e$ )의 경우, 비선형 1차와 2차에서 Fe-Mn10에서 각각 25과 23%의 향상된 값을 명확하게 보여주고 있다.

비선형식 (5)와 (6)은 선형식으로 식 (7)과 (8)로 나타낼 수 있으며, 결과는 Table 2와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 선형식 PFO는 매우 낮은  $R^2$ 값으로 인해서, 무의미한  $q_e$ 값을 나타낸다(결과 포함하지 않음). 이는 선형식 PFO는 평형값인  $q_e$ 의 값을 설정하여  $k_1$ 값과 새로운 평형값  $q_e$ 값을 얻는 모델링으로 설정된  $q_e$ 값에 의해 매개변수 추정에 어려움을 나타낸다 (Revellame et al., 2020). 결과적으로 많은 연구에서 선형식 PSO를

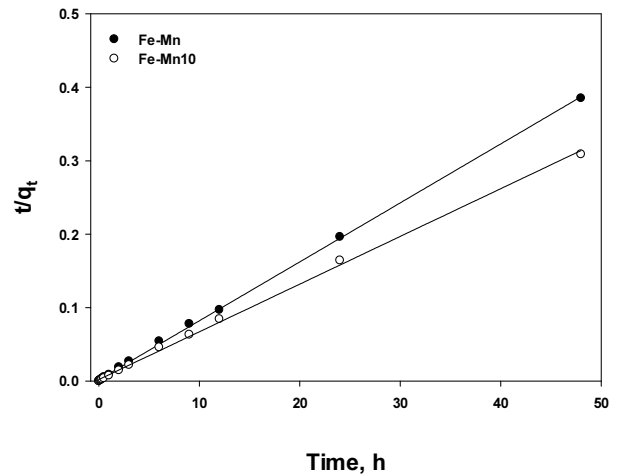


Fig. 6. Linear pseudo-second-order (PSO) kinetic for Fe-Mn and Fe-Mn10.

Table 2. Values of the parameters of the non-linear and linear pseudo first and second order kinetic

Parameters	Nonlinear PFO		Nonlinear PSO		Linear PSO	
	Fe-Mn	Fe-Mn10	Fe-Mn	Fe-Mn10	Fe-Mn	Fe-Mn10
k	17.3	14.5	0.24	0.203	0.0337	0.0184
$q_e$ (mg/g)	109	136	114	140	125	154
$R^2$	0.872	0.941	0.933	0.974	0.999	0.999



선형식 PFO보다 선호하고 있으며 연구를 진행하고 있다 (Revellame et al., 2020). 본 연구 결과에서도 선형식 PSO는 0.999의  $R^2$  값을 얻을 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Fe-Mn 과 Fe-Mn-chitosan 을 사용하여 다양한 실험을 진행하였고 인산염 제거 효율을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Fe-Mn 제조 시, 키토산을 합성할 경우 인산염 제거효율은 Fe-Mn 보다 약 10%에서 16% 증가하는 경향이 나타났다. 이는 유기고분자에 의한 입자의 안정화를 통한 입자의 영집현상이 감소하여 흡착 가능한 표면적이 증가하였음을 의미한다. 그러나 키토산 양의 증가에 따라 비례적으로 증가하지 않는다는 것을 확인하였다.

(2) pH 실험에서는 pH 가 산성조건일수록 Fe-Mn 과 Fe-Mn10 모두 높은 제거 효율을 보이며 pH 가 증가할수록 두 흡착제의 인산염 제거효율이 감소하였다. pH 증가에 따른 제거효율 기울기는 두 흡착제 모두 비슷한 기울기를 나타냈다. 모든 pH 조건에서 Fe-Mn1 이 Fe-Mn 보다 10%정도 높은 인산염 제거 효율 향상을 확인 하였으며, pH 증가에 의한 인산염의 감소는 정전기력과 OH<sup>-</sup>의 경쟁에 의한 것으로 Fe-Mn10 에 미치는 영향은 Fe-Mn 과 동일한 것으로 판단된다.

(3) Fe-Mn 과 Fe-Mn10 을 사용한 결과를 비선형 등온흡착식에 적용하였고, Langmuir 등온흡착식은 Fe-Mn10 의 최대흡착량이 240 mg/g 으로 Fe-Mn 보다 42.8% 향상된 값을 얻었다. Freundlich 등온흡착식에서 Fe-Mn10 의  $K_F$  값이 190 으로 Fe-Mn 보다 1.2 배 높은 결과를 얻었다. 두 등온흡착식의  $R^2$  값을 비교하였을 때, Freundlich 등온 흡착식의 값이 높았으며, 이를 통해 다중층 흡착이 이루어진다는 것을 확인하였다.

(4) 반응속도 실험의 경우, 두 흡착제 모두 5분 이내에 전체의 약 70%이상의 흡착반응이 이루어지며, 반응 시간 동안 Fe-Mn 과 Fe-Mn10 의 제거효율은 약 10%의 차이를 보였다. PSO 에서  $R^2$  높은 값을 나타내었으며, PSO 가 적합한 반응속도 모델이라는 것을 나타낸다. 반응속도 모델에 상관없이 Fe-Mn10 의  $R^2$  값이 높았으며, K 값은 Fe-Mn 에서 높은 값으로 Fe-Mn10 보다 향상된 반응속도를 나타낸다.

## 사 사

본 연구는 2022 년 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

## References

- Al-Ghouthi, M.A. and Da'ana, D.A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.*, 393, 122383.
- An, B. and Zhao, D. (2012). Immobilization of As (III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe - Mn oxide nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 211, 332-341.
- Aragaw, T.A., Bogale, F.M., and Aragaw, B.A. (2021). Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: A review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms, *J. Saudi Chem. Soc.*, 25, 101280.
- Du, X., Han, Q., Li, J. and Li, H. (2017). The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe - Mn oxide adsorbent, *J. Taiwan Inst. Chem.*, 76, 167-175.
- EPA Region 10 (2007). Advanced treatment to achieve low concentration of phosphorus. 9-11.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57, 385 - 471.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, 70, 115 - 124.
- Hong, H.J., Farooq, W., Yang, J.S. and Yang, J.W. (2010). Preparation and evaluation of Fe-Al binary oxide for arsenic removal: comparative study with single metal oxides, *Sep. Sci. Technol.*, 45, 1975-1981.
- Kaushal, A., and Singh, S.K. (2017). Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from wastewater: a review, *Int. J. Hydrol.*, 1(2), 38-47.
- Khan, S.U., Zaidi, R., Shaik, F., Farooqi, I.H., Azam, A., Abuhimd, H. and Ahmed, F. (2021). Evaluation of Fe-Mg binary oxide for As (III) adsorption - synthesis, characterization and kinetic modelling, *Nanomater.*, 11(3), 805.
- Kim, H., He, F. and An, B. (2019). The application of alginate coated iron hydroxide for the removal of Cu(II) and phosphate, *Appl. Sci.*, 9, 3835.
- Kim, T., and An, B. (2021). Effect of hydrogen ion presence in adsorbent and solution to enhance phosphate adsorption, *Appl. Sci.*, 11(6), 2777.

- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven Vetenskapsakad Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Lim, B. Kim, D. and Yi, T. (2013). Phosphate removal in wastewater by tobermorite, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 27(6), 455-463.
- MOE. (2018). Wastewater effluent standards up to 20 times stricter. A press release.
- Revellame, E.D., Fortela, D.L., Sharp, W., Hernandez, R. and Zappi, M.E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review, *Clean. Eng. Technol.*, 1, 100032.
- Shin, J., Kang, S. and An, B. (2021). Enhancement of phosphate removal using copper impregnated activated carbon (GAC-Cu), *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 35(6), 455-463.
- Zhang, H., Elskens, M., Chen, G. and Chou, L. (2019). Phosphate adsorption on hydrous ferric oxide (HFO) at different salinities and pHs, *Chemosphere*, 225, 352-359.
- Zhang, G., Wu, Z., Qiu, Q. and Wang, Y. (2021). Efficient sorption of arsenic on nanostructured Fe-Cu binary oxides: influence of structure and crystallinity, *Front Chem.*, 9, 840446.
- Zhang, Y., Yang, M., Dou, X.M., He, H. and Wang, D.S. (2005). Arsenic adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7246-7253.