



# 공침법에 의해 제조된 Magnetic Iron Oxide (MIO)를 이용한 수중 인 흡착 특성

## Characteristics of Phosphate Adsorption using Prepared Magnetic Iron Oxide (MIO) by Co-precipitation Method in Water

이원희<sup>1</sup>·정진욱<sup>2</sup>·김종오<sup>1\*</sup>  
Won-Hee Lee<sup>1</sup>·Jinwook Chung<sup>2</sup>·Jong-Oh Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한양대학교 건설환경공학과, <sup>2</sup>삼성엔지니어링 R&D 센터  
<sup>1</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University  
<sup>2</sup>R&D Center, Samsung Engineering

### ABSTRACT

This study was carried out for characterization of MIO synthesized in our laboratory by co-precipitation method and applied isotherm and kinetic models for adsorption properties. XRD analysis were conducted to find crystal structure of synthesized MIO. Further SEM and XPS analysis was performed before and after phosphate adsorption, and BET analysis for surface characterization. Phosphate stock solution was prepared by KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> for characterization of phosphate adsorption, and batch experiment was conducted using 50 ml conical tube. Langmuir and Freundlich models were applied based on adsorption equilibrium test of MIO by initial phosphate solution. Pseudo first order and pseudo second order models were applied for interpretation of kinetic model by temperature. Surface area and pore size of MIO were found 89.6 m<sup>2</sup>/g and 16 nm respectively. And, the determination coefficient (R<sup>2</sup>) value of Langmuir model was 0.9779, which was comparatively higher than that of Freundlich isotherm model 0.9340.

**Key words:** MIO (Magnetic Iron Oxide), adsorption, adsorption equilibrium, kinetic model

**주제어:** 자성산화철, 흡착, 흡착평형, 운동학적 모델

## 1. Introduction

최근 국민의 삶의 질이 향상되면서 반도체, 배터리, 식품, 비료, 세제 등 다방면에서 인의 소비량은 증가되고 있으며, 그에 따라 발생하는 폐수 속의 인 함량도 증가되고 있는 추세이다 (Maeng et al. 2013). 인은 수중에서 조류성장에 필요한 영양소로 작용하고 있으며, 다량의 인이 하천으로 방류 될 경우 조류의 급속 성장에 의하여 부영양화가 발생되게 된다 (Yang et al.

2014). 부영양화에 의한 조류의 급속 번식으로 인하여 수질의 투명도가 저하되고 수중으로 공급되는 햇빛이 차단되어 용존산소량이 감소하게 되면서 무산소 지역이 발생되어 물고기가 폐사하는 현상이 발생하게 된다 (Huang et al. 2015). 또한 물고기가 부패하면서 악취가 발생하고 추가적인 수질오염으로 하천에 심각한 문제를 야기시키기 때문에 수질악화와 수생태 파괴와 같은 환경 문제가 발생된다 (Rout et al. 2014). 그러나 현재 인을 처리하는 기술이 전무하기 때문에 하수와 합병하여 처리하는 방식을 채택하고 있지만, 하수처리장에 오염물질의 과부하가 발생하는 심각한 문제가 유발된다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위하여 이

Received 8 October 2015, Revised 15 November 2015, Accepted 17 November 2015.

\*Corresponding author: Jong-Oh Kim (E-mail: jk120@hanyang.ac.kr)

pp. 601-608

pp. 609-615

pp. 617-623

pp. 625-632

pp. 633-641

pp. 643-649

pp. 651-657

pp. 659-666

pp. 667-683

pp. 685-692

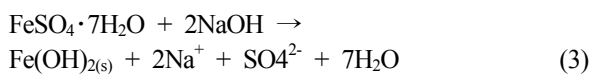
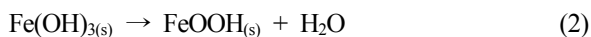
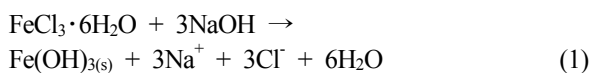
pp. 693-702

온교환, microorganism, 금속산화물을 이용한 인 흡착 기술 등 많은 연구가 이루어져 왔다. 하지만 이온교환 기술의 경우  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}_2^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 를 등몰비로 반응시켜야 하므로 폐수 내의 각 부족한 성분을 보충하여야 하기 때문에 다량의 화합물이 첨가되어야 하며, 또한 struvite로 침전 시 딱딱하게 굳어 관이 막히게 된다는 단점이 있다 (Cheng et al. 2009). 또한, microorganism을 이용한 생물학적 비료화 기술은 추가적인 약품은 필요 없지만 환경조건에 따라 효율 변화의 폭이 상당히 크기 때문에 일정하게 인을 처리하기가 어렵다는 단점이 있다. 하지만 MIO를 이용한 인 흡착 기술의 경우에는 슬러지 발생량이 적고 인의 다량 회수가 가능하다는 금속산화물의 장점도 가지고 있으면서 흡착제의 회수가 용이하므로 금속산화물을 이용한 흡착 기술의 단점까지 보완한다. 그리고 MIO는 높은 인 제거 효율을 가지고 있으면서 저렴한 가격으로 합성이 용이하기 때문에 경제성 효과도 기대할 수 있는 흡착제로 각광받고 있으며 선택적인 인 흡착이 가능하다는 장점도 가지고 있다 (Zelmanov and Semiat. 2015). 위와 같은 이유로 최근 수처리 기술로써 산화철을 이용한 방법들이 각광 받고 있기 때문에 (Lakshmanan et al. 2014; Yoon et al. 2014), 본 연구에서는 MIO 흡착제를 합성한 후 흡착제의 특성을 확인하고, 제조한 MIO를 이용하여 수중의 인 흡착특성을 평가하였다.

## 2. Material and Method

### 2.1 MIO의 제조

본 연구에서 사용된 MIO 입자는 co-precipitation method에 의하여 제조되었다 (Yoon et al. 2014). MIO는  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 이온이 OH와 반응하여 생성되며 다음의 메커니즘을 따른다.



$\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 1:2의 비율로 OH와 반응하면서 중

간생성물인  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 와  $\text{FeOOH}$ 가 생성되며 추가적으로 OH를 주입하게 되면 검은색의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  입자가 생성되어 침전된다. MIO는 0.5 M iron(II) sulfate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98~102.5%) 500 ml와 1.0 M iron(III) chloride hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%) 500 ml를 overhead stirrer (GT-SS20D, Green Tech, Korea)를 이용하여 250 rpm의 속도로 혼합하였다. 6.0 M sodium hydroxide (NaOH, 97%)로 pH 10.0까지 적정한 후, 생성된 검은색 MIO 입자는 잔여 반응을 완료시키기 위하여 진공건조기를 사용하여 70°C의 온도하에서 12 h 동안 반응시켰다. 그 후, 침전된 MIO입자는 증류수를 사용하여 전기전도도 ( $<5\mu\text{s}/\text{cm}$ ) 및 pH (5.85)가 변화하지 않는 지점까지 세척을 실시하였다. 세척이 완료된 MIO는 진공건조기를 사용하여 70°C의 온도에서 완전건조 시킨 후, 막자사발을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄된 MIO는 표준체를 사용하여 100  $\mu\text{m}$  이하의 입자만 선별 후 실험에 적용하였다.

### 2.2 합성한 MIO의 특성

합성한 MIO를 구성하는 물질의 조성을 알아보기 위하여 X-ray diffraction (XRD, D8-Advance, Bruker-AXS Co., Germany)을 사용하여 결정구조를 확인하였다. 그 후, 흡착 전과 흡착 후의 MIO의 표면특성을 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy (SEM, Sigma, Carl Zeiss Co., Germany)분석을 실시하였고, 흡착 전 후의 MIO 표면의 인 흡착 유무를 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG ESCALAB 220i, VG scienta., Germany) 분석을 실시하였다. 그리고 흡착에 사용되는 MIO입자의 비표면적을 측정하기 위하여 surface area analyzer (BET, BELSORP-mini II, BEL Japan Inc., Japan)를 사용하였다.

### 2.3 회분식 인 흡착실험

흡착실험에 사용된 phosphate용액은 potassium phosphate monobasic ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )를 증류수에 용해시켜 제조하였다. 최대흡착량을 알아보기 위하여 phosphate 농도를 165, 325, 490, 650, 815, 980, 1140, 1305, 1470 그리고 1630 mg/L로 제조한 후 1 M HCl을 사용하여 pH 4.0으로 적정하였다. 또한 반응온도에 따른 kinetic modeling 실험을 위하여 pH 4.0으로 적정한 325 mg/L의 phosphate 용액을 사용하여 273, 283, 293 그리고



303K의 온도하에서 실험을 실시하였다. 실험은 회분식으로 50 ml conical tube에 1 g의 MIO와 30 ml의 phosphate 용액을 주입하였고, multi rotator shaker (GTR-100, Green Tech Co., Korea)를 사용하여 실온에서 50 rpm의 속도로 흡착반응을 진행하였다. 흡착실험을 실시한 시료는 0.45  $\mu\text{m}$  syringe filter를 사용하여 여과를 실시하였고, 여과액은 UV-spectrophotometer (DR-3900, Hach, USA)를 이용하여 잔류 phosphate 성분을 측정하였다.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 MIO의 물리화학적 특성

제조한 MIO의 결정구조를 확인하기 위한 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 다양한 철 산화물 중에서 강자성을 가지는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDSNo. 86-1354)의 peak만

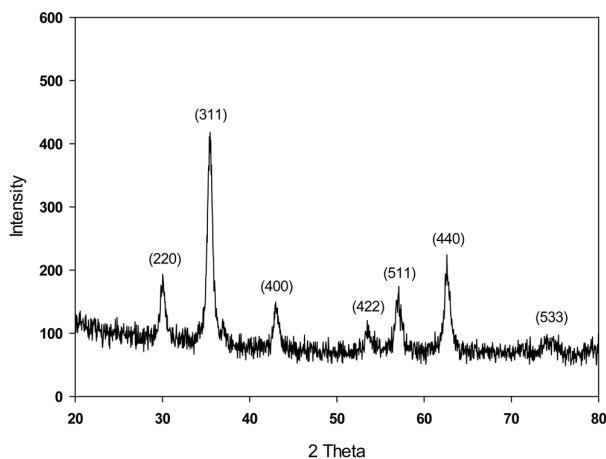


Fig. 1. XRD analysis of synthesized MIO.

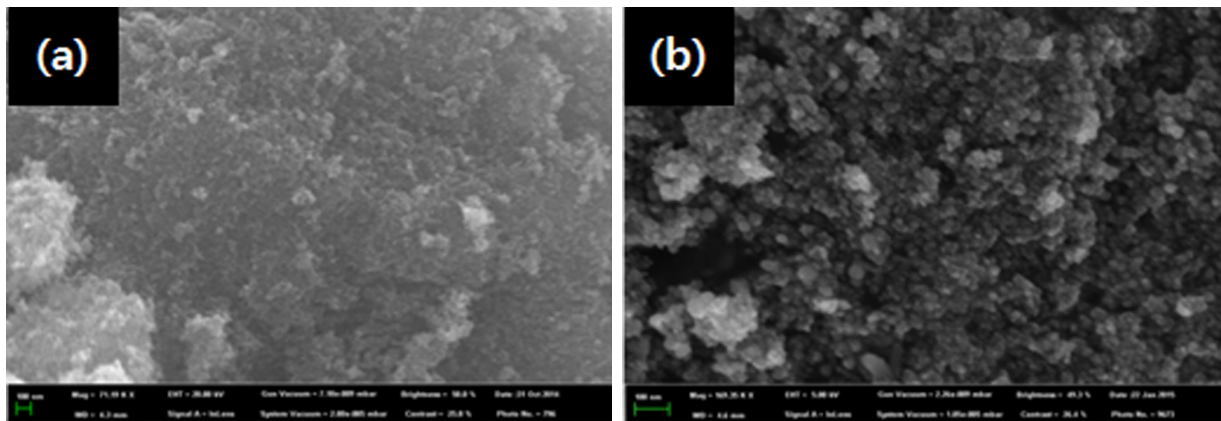


Fig. 2. SEM images of MIO surface (a) before and (b) after adsorption.

검출된 것을 알 수 있었다. 따라서 제조한 시료가 magnetite의 결정구조를 갖는 것이 확인되었다. Fig. 2는 흡착 전과 흡착 후의 MIO 표면을 SEM으로 측정된 결과이다. 흡착 전에는 MIO 표면에는 일부 산화물만 검출되었지만, 흡착 후에는 MIO 표면에 등근 형태의 phosphate가 상당수 붙어있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 제조한 MIO가 인을 흡착하는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 검증하기 위하여 실시한 인 흡착 전과 흡착 후의 XPS 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 전체범위의 binding energy 하에서의 XPS 분석결과로 공통적으로 Fe, O 그리고 C가 검출되었으며, 흡착 후에는 미세한 P peak가 존재하는 것이 확인되었다. Fig. 3(b)는 P의 binding energy 범위에서의 XPS 분석결과로 흡착 전에는 P의 존재가 검출되지 않았지만, 흡착 후에는 명확하게 P 원소의 peak가 나타나는 것을 확인할 수 있다. BET 분석을 통하여 제조 MIO의 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 제조된 MIO의 비표면적은 89.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 로 측정되었으며, 등온선의 형태가 non-porous의 형태를 갖는 II형과 meso-porous를 갖는 IV형 등온선의 중간형태로 나타났다. 등온선의 형태로 미루어 볼 때 제조한 MIO는 일부 meso-porous를 가지고 있는 것으로 나타났고, Fig. 4(b)에 도식된 BJH plot을 통하여 제조한 MIO가 평균 16 nm 직경의 기공을 갖고 있는 것을 확인하였다.

#### 3.2 MIO의 인 흡착 특성

합성한 MIO의 최대 인 흡착량을 알아보기 위한 실험으로 서로 다른 초기 인 농도에 따른 MIO의

pp. 601-608

pp. 609-615

pp. 617-623

pp. 625-632

pp. 633-641

pp. 643-649

pp. 651-657

pp. 659-666

pp. 667-683

pp. 685-692

pp. 693-702

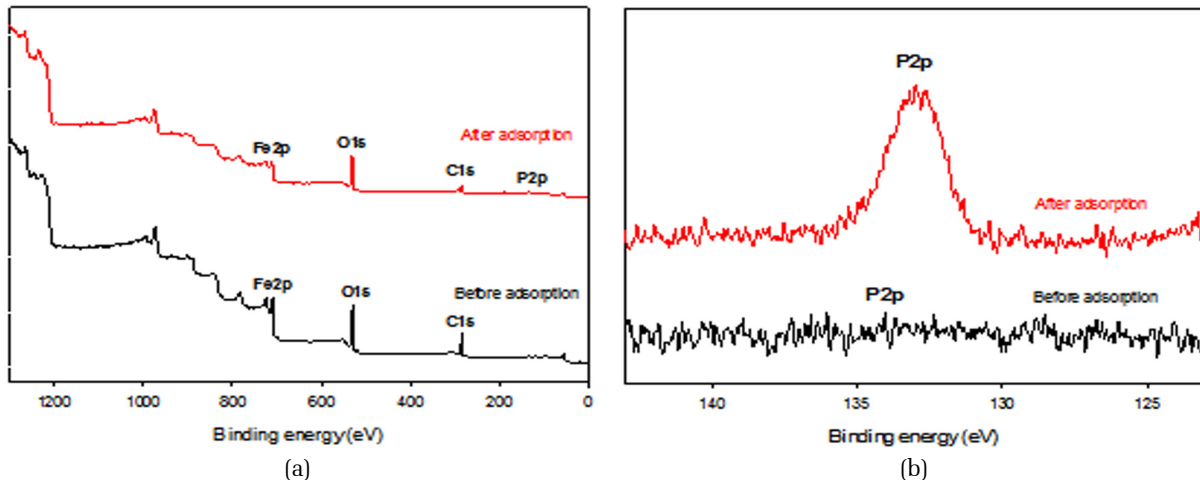


Fig. 3. XPS analysis of MIO: (a) survey spectrum and (b) P2p scan curve.

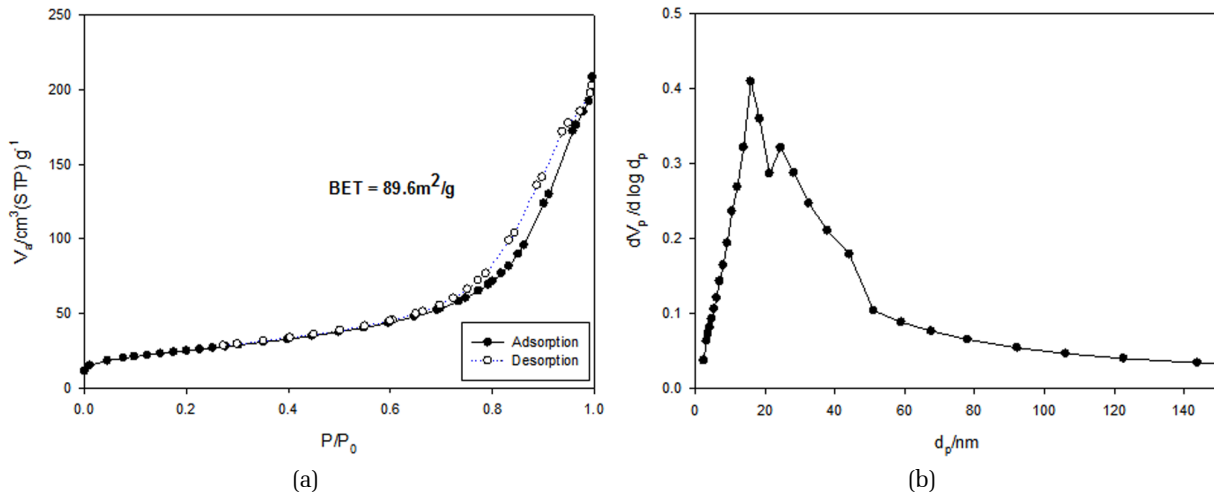


Fig. 4. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm and (b) BJH pore-size distribution plot of MIO.

phosphate 흡착량을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 phosphate 농도가 증가할수록 MIO의 흡착량은 증가하는 경향을 보였으며, 1140 mg/L의 초기 phosphate 농도부터 흡착평형이 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 제조된 MIO의 최대흡착량은 약 15 mg P/g으로 확인되었다. 흡착등온선은 흡착제와 흡착질 간의 상호작용을 묘사할 때 사용되는데 우선 Langmuir 흡착등온선은 흡착제의 표면에 발생하는 단분자층에 의하여 흡착이 일어난다고 가정하여 나타낸 것으로 eq. (5)와 같고, Freundlich 흡착등온식은 흡착물질의 흡착이 비균질한 흡착제의 표면에서 일어난다는 가정하에 세워진 것으로 eq. (6)과 같다 (Na et al., 2011, Li et al., 2015).

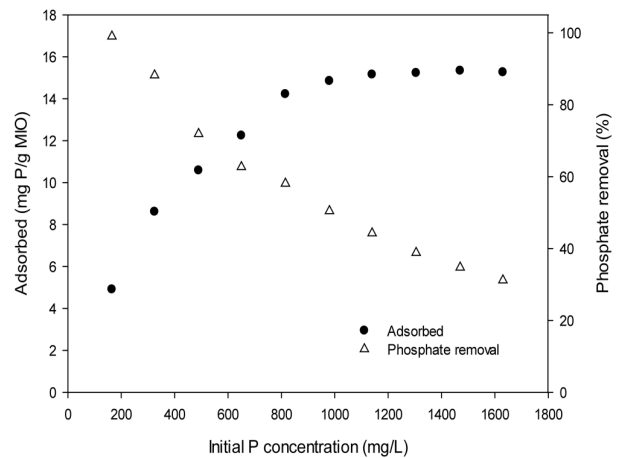
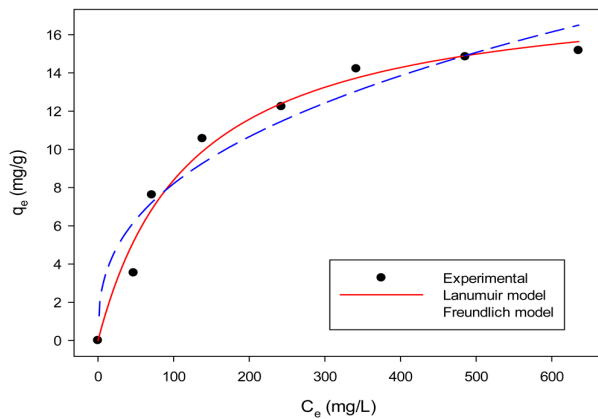


Fig. 5. Phosphate adsorbed and removal of MIO by initial concentration.



**Fig. 6.** Experimental points and non-linear fitted Langmuir model and freundlich model for phosphate adsorption using MIO.

$$q_e = q_{\max} \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

여기서  $q_e$ 는 단위 흡착제당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g) 이고  $q_{\max}$ 는 단위 흡착제당 최대 흡착량 (mg/g)을 나타낸다. 또한  $K_L$ 는 흡착속도에 관련된 상수 ( $\text{min}^{-1}$ )이며  $K_F$ 는 Freundlich 상수 (mg/g) 로 흡착제의 흡착능에 대한 척도를 나타내고  $C_e$ 는 흡착평형 농도 (mg/L)를 나타낸다. 각기 다른 농도에서 MIO의

인 흡착을 위한 Langmuir와 Freundlich 등온식을 해석한 결과를 Fig. 6에 나타내었고, Table 1에는 MIO의 인 흡착 시 Langmuir와 Freundlich 흡착등온 정수를 나타내었다. 결과적으로 제조된 MIO는 Langmuir model에 더 적합하다고 할 수 있으며, 이는 고농도 흡착에 적합한 흡착제임을 나타낸다. 또한 Freundlich 등온식에서도 상관계수 값이 0.9340으로 Langmuir model 보다는 낮지만 높은 적합도를 보인다. 또한  $1/n$  값이 0.38 정도로 나왔으며  $1/n$ 값이 보통 0.1~0.5 범위에서 흡착이 잘 일어난다고 알려져 있기 때문에 제조한 MIO는 저농도 흡착에서도 높은 흡착효율을 보이는 것으로 나타났다.

### 3.3 반응온도에 따른 MIO의 kinetic 해석

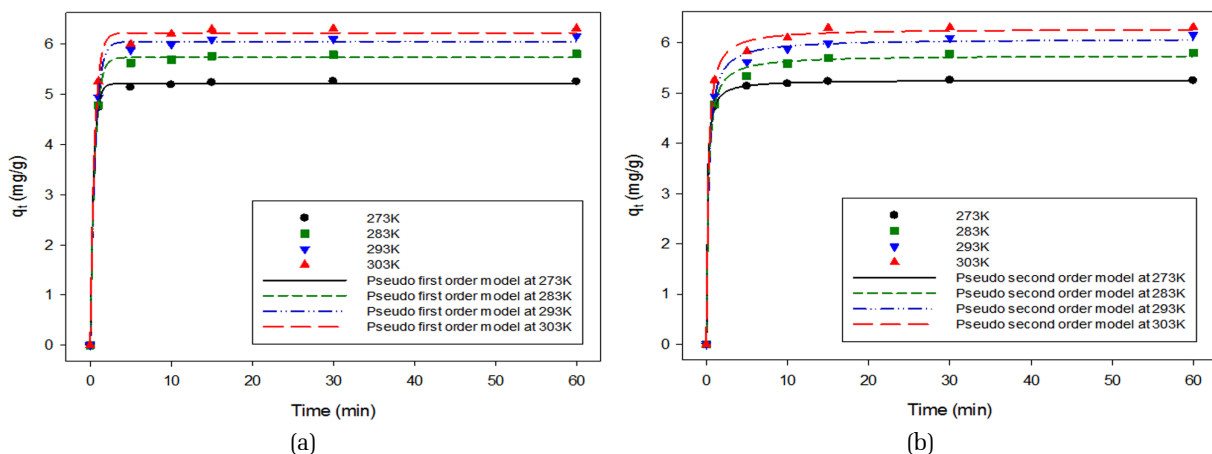
MIO의 인 흡착 시 반응온도에 따른 흡착반응속도에 대한 해석을 위하여 pseudo first order model과 pseudo second model을 사용하여 분석하였다. Pseudo first order model은 Lagergren에 의하여 표현된 식으로 액체-고체상의 흡착을 운동학적 속도관계식으로 요약된 것으로 eq. (7)과 같고 pseudo second order model은 eq. (8)과 같다.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (8)$$

**Table 1.** Langmuir and Freundlich isotherm parameters for the adsorption of phosphate onto MIO

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$k_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
15.17	0.15	0.9779	1.44	2.65	0.9340



**Fig. 7.** (a) Pseudo first order and (b) pseudo second order model fits of MIO at phosphate adsorption by temperature.

**Table 2.** Kinetic parameters pseudo first order model and pseudo second order model for the phosphate adsorption of MIO

Temperature (K)	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model		
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
273	2.38	5.21	0.9994	8.85	5.26	0.9999
283	1.79	5.73	0.9990	4.63	5.75	0.9979
293	1.70	6.05	0.9981	4.09	6.08	0.9978
303	1.86	6.22	0.9973	4.84	6.28	0.9976

여기서,  $q_e$ 와  $q_t$ 는 평형농도와 반응시간  $t$ 에서의 흡착량 (mg/g) 을 나타내며,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )과  $k_2$  ( $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ )는 pseudo first order model과 pseudo second order model의 흡착속도와 관련된 상수이다 (Na et al., 2011). 반응온도에 따른 흡착량을 이용하여 kinetic 해석을 실시한 결과는 Fig. 7에 나타내었다. MIO의 수중 인 흡착 반응은 일반적인 물리적 흡착 특성과 동일하게 빠르게 일어났다. MIO가 수중 인 흡착 시 흡착 속도는 온도, 초기농도 등 운전인자에 따라서 조금씩 다르게 발생하지만 흡착 평형에 도달하는 시간은 빠르기 때문에 운전인자가 달라져도 큰 차이가 없다. 흡착반응 후 보통 15-30분 사이에 흡착평형에 도달하게 되며 273K의 온도에서는 약 53%의 인 제거율을 보였지만 303K의 온도에서는 약 64% 정도로 11%정도 흡착능이 증가한 것을 알 수 있다. Table 2는 반응 온도에 따른 pseudo first order model과 pseudo second model의 kinetic 정수를 나타낸 표이다. 상관계수 값이 두 모델 전부 0.99 이상으로 전반적으로 잘 맞는 편이며 반응온도가 283K와 293K인 경우에는 pseudo first order model에 273K와 303K인 경우에는 pseudo second order model에 조금 더 적합하였다.

#### 4. Conclusion

본 연구에서는 co-precipitation method에 의하여 합성된 MIO의 특성을 파악하고 수중 인 흡착특성 평가를 위하여 흡착등온실험과 반응온도에 따른 흡착 kinetic 실험을 수행하였다. 제조된 MIO의 XRD 분석 결과  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 결정형을 확인할 수 있었고, MIO 표면에 인 흡착 여부를 검증하기 위하여 흡착 전과 흡착 후의 SEM과 XPS 측정을 실시하였다. 그 결과 흡착 후의 MIO 표면에 인이 흡착됨을 확인할 수 있었다. 합성한 100  $\mu\text{m}$  이하의 MIO 입자의 BET 측정결과 제조된 MIO가 89.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가지고 있는 것을 확인하였고, 질소 흡탈착 등온선을 통해 II형과 IV

형 등온선의 중간 형태라는 것을 확인할 수 있었고, 이를 통하여 일부 메조기공이 있다는 것을 알 수 있었으며, BJH plot을 통하여 약 16 nm 직경의 메조기공이 존재함을 확인하였다. 제조된 MIO의 흡착등온 해석결과 Langmuir model이 Freundlich model 보다 MIO의 인 흡착을 잘 설명하고 있음을 알 수 있었고, kinetic 해석결과 pseudo first order model과 pseudo second order model 전부 인 흡착 시의 kinetic model을 잘 설명하고 있음을 알 수 있다.

#### Acknowledgments

본 연구는 환경부의 환경산업선진화기술개발사업에서 지원받았습니다.

#### References

- Cheng, X., Huang, X., Wang, X., Zhao, B., Chen, A. and Sun, D. (2009). Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc - aluminum layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.*, 169(1), 958-964.
- Huang, W., Chen, J., He, F., Tang, J., Li, D., Zhu, Y. and Zhang, Y. (2015). Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium kinetics and thermodynamics, *Appl. Clay Sci.*, 104, 252-260.
- Kim, S.H., Seol, J.W., Lee W.C. and Kim, S.W. (2013). Removal of aqueous arsenic via adsorption onto Si slag, *Econ. Environ. Geol.*, 46(6), 521-533.
- Lakshmanan, R., Okoli, C., Boutonnet, M., Järås, S., and Rajarao, G. K. (2014). Microemulsion prepared magnetic nanoparticles for phosphate removal: Time efficient studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 2, pp. 185-189.
- Li, G., Chen, D., Zhao, W. and Zhang, X. (2015). Efficient adsorption behavior of phosphate on La-modified



- tourmaline, J. Environ. Chem. Eng., 3(1), 515-522.
- Maeng, M.S., Lee, H.G. and Dockko, S. (2013). Phosphate removal using novel combined Fe-Mn-Si oxide adsorbent, Journal of Korean Society of Water and Wastewater, 27(5), 631-639
- Na, C.K., Jeong, J.H. and Park, H.J. (2011). Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents (I), J Kor Soc Environ Eng., 33(8), 606-616.
- Na, C.K., Jeong, J.H. and Park, H.J. (2011). Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents (II), J Kor Soc Environ Eng., 33(11), 804-811.
- Rout, P.R., Bhunia, P. and Dash, R.R. (2014). Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties, J. Environ. Chem. Eng., 2(3), 1331-1342.
- Yang, M., Lin, J., Zhan, Y. and Zhang, H. (2014). Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode, Ecol. Eng., 71, 223-233.
- Yim, S.B. (2010). Removal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus by Struvite Crystallization using Converter Slag as a Seed Crystal, Journal of the Korean Society of
- Yoon, S.Y., Lee, C.G., Park, J.A., Kim, J.H., Kim, S.B., Lee, S.H. and Choi, J.W. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles, Chem. Eng. J., 236, 341-347.
- Zelmanov, G. and Semiat, R. (2015). The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe<sup>3+</sup>) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates, J. Water Process Eng., 5, 143-152.

pp. 601-608

pp. 609-615

pp. 617-623

pp. 625-632

pp. 633-641

pp. 643-649

pp. 651-657

pp. 659-666

pp. 667-683

pp. 685-692

pp. 693-702