



# 다기능 금속산화물의 하수처리 적용-흡착 및 살균

## The application of multifunctional metal oxide for wastewater treatment: Adsorption and disinfection

김희곤<sup>1</sup>·박덕신<sup>2</sup>·안병렬<sup>3\*</sup>

Heegon Kim<sup>1</sup>·Duckshin Park<sup>2</sup>·Byungryul An<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술연구원 물자원순환연구센터, 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5, 02792

<sup>2</sup>철도기술연구원 교통환경연구팀, 경기도 의왕시 철도박물관로 176, 16105

<sup>3</sup>상명대학교 건설시스템공학과, 충청남도 천안시 상명대길 31, 31066

<sup>1</sup>Water Cycle Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 5 Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Republic of Korea

<sup>2</sup>Transportation Environmental Research, Korea Railroad Research Institute, 176 Cheoldobangmulgwan-ro, Uiwang-si, Gyeonggi-do 16105, Republic of Korea

<sup>3</sup>Civil Engineering, Sangmyung University, 31 Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31066, Republic of Korea

pp. 243-250

pp. 251-258

pp. 259-268

pp. 269-279

pp. 281-289

pp. 291-297

pp. 299-309

pp. 311-319

### ABSTRACT

The physical treatment such as chemical precipitation or adsorption was usually added after biological treatment in wastewater treatment process since it was enforced to reduce the concentration of phosphate for wastewater effluent to 0.2 mg/L as P which was well known as one of main nutrient causing eutrophication in waterbody. Therefore, the new material functioned for both adsorption and disinfection was prepared with Fe and Cu, and TiO<sub>2</sub>, respectively, by changing the ratio of concentration referred to tri-metal (TM). According to SEM-EDS, TiO<sub>2</sub> was 30~40% composition for any TM regardless of any synthesis condition. However, the ratio of composition for Fe and Cu was dependent on the initial Fe and Cu concentration, respectively. The removal efficiency of phosphate was obtained to 15% at low initial concentration and the maximum uptake (Q) was calculated to ~11 mg/g through Langmuir isotherm model using TM1 which was synthesized at 1000 mg/L, 1000 mg/L, and 2 g (10 g/L) for Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, respectively. In disinfection test, the efficiency of virus removal using TM was increased with increase of dosage of TM and can be reached 98% at 0.2 g.

**Key words:** Multifunction, Metal oxide, Adsorption, Disinfection

**주제어:** 다기능, 금속산화물, 흡착, 살균

## 1. 서 론

하폐수에 존재하는 인은 낮은 농도에도 불구하고 질소와 더불어 수중의 부영양화를 유발시키는 영양염류로 분류되어 있다 (Cornell, 2008). 특히 수중에 존재

는 인은 부영양화의 직접적인 유발물질로 알려진 바 있으며(Schindler, 1974), Sriwiryarat (1997)는 질소 보다 7배의 부영양화에 직접적인 영향을 주는 것으로 발표한 바 있다. 특히 지표수나 호소수를 대부분의 상수 원수로 사용하고 있는 우리나라의 경우는 수중의 인의 유입을 사전에 차단하기 위한 하수 관리가 필요하다. 따라서 대한민국 환경부(Ministry of Environment, MOE)

Received 23 July 2019, revised 27 July 2019, accepted 31 July 2019.

\*Corresponding author: Byungryul An (E-mail: bran@smu.ac.kr)

는 2012년 1월부터 하수처리장의 방류수 기준을 총인 (T-P)으로 규제하였고, 총 4개의 지역으로 구분하여 총인 기준 0.2 mg/L(제1지역)까지 강화된 기준을 적용하고 있으며 앞으로 기준이 강화될 전망이다 (MOE, 2010).

현재 대한민국의 하수처리장은 수중의 유기물 제거를 목적으로 설계 및 운전 중에 있으며 이는 낮은 영양염류 제거효율을 보여주고 있다. 이를 극복하기 위해서 기존의 생물학적 처리공정을 기반으로 한 고도처리공정을 도입하여 수중의 인 제거를 진행하고 있으나, 복잡한 공정 운영과 강화된 기준을 충족시키기는 현실적으로 불가능하다 (Shin et al., 2001). 현재 인 제거를 위한 가장 일반적인 방법은 화학 약품을 이용한 침전법이 있으나, 이는 약품비용과 다량의 슬러지 발생/처리에 대한 문제점을 안고 있다. (Shin et al., 2001). 흡착공정은 다양한 소재의 선택을 통해서 인에 대한 높은 제거효율을 달성할 수 있으며, 편리한 운전이 가능한 장점을 가지고 있다 (An et al., 2018).

다양한 무기성 흡착제를 통한 수중의 이온성 오염물질 제거에 대한 연구는 지속적으로 진행되고 있으며 흡착 소재 개발시에 고려해야 될 사항으로 제조과정의 복잡함과 제조과정의 고비용 측면에서 상용화하기에는 많은 어려움 가지고 있다 (Biswas et al., 2008; Lee et al., 2006). 대표적인 무기성 흡착제는 HFO나 goethite 등의 철기반 소재는 이미 소개되었다 (Dixit and Hering, 2003). 또한 철을 기본으로 이종 금속을 합성하여 수중의 비소 제거에 사용되고 있으며 이종 Fe-Ce (Zhang et al., 2005)과 Fe-Mn (An et al., 2012)이 대표적으로 연구되었다. 최근에는 층상 이중수산화물(Layered double hydroxides: LDHs) 등을 이용한 수중의 음이온 제거 연구가 이루어지고 있다 (Choi et al., 2009). LDH의 기본 구조식은  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_x/nH_2O]^n$ 으로 나타낼 수 있다.  $M^{2+}$ 와  $M^{3+}$ 는 각각 2가 또는 3가 양이온으로 이루어져 있는 부분이며 흡착소재의 main layer를 의미하며,  $A^{n-}$ 부분은 음이온으로 존재하고 있으며, Cl가 중요한 구성요소이다. 구조식에서 확인할 수 있듯이 음이온은 교환이 가능하다. 따라서 수중에 존재하는 음이온 무기물질인 비소 (Choi et al., 2009) 또는 인산염(Shin et al., 2001)의 제거가 가능하다.

이처럼 흡착공정을 통한 인의 효율적 제거를 위한 접근 외에도 하수 방류수의 경우는 살균공정을 거치게 되

어있다. 이는 상수원수로 이용 가능한 하수로부터 병원성 미생물을 근원적으로 차단하기 위함이다. 살균 공정에 사용되는 방법은 염소, 클로라민, 이산화염소, 오존, UV등이 있으며, 살균력, 비용, 운전 등의 장점으로 염소가 가장 많이 이용되고 있는 소독제이다. 이를 위한 추가공정 없이 흡착공정에서 살균이 이루어질 경우, 공정의 간편화 및 유지 보수에 장점을 가지고 있다. 이를 위한 금속 Ag(Badawy et al., 2010), NZVI(Li et al., 2006),  $TiO_2$ (Isley et al., 2009), ZnO(Becheri et al., 2008) 등이 개발되어 사용되었다.

본 연구는 LDH의 흡착제 합성을 기본으로 한 tri-metal (TM) 산화물을 이용한 흡착제 및 살균제 개발을 목표로 하고 있으며, 되고 안정적인 TM 산화물을 이용하여 하수처리를 대상으로 흡착을 이용한 인산염 제거와 살균을 통한 박테리아파지의 동시제거를 목표로 하고 있다. 이를 위해서 1) 최적의 TM 산화물 합성조건과 물리적 특성을 분석하였으며, 2) 인산염 및 박테리아파지 제거실험을 회분식 실험을 통해서 제거효율을 비교분석 하였다.

## 2 실험 재료 및 방법

### 2.1 흡착제 합성

2 g의  $TiO_2$ , 1000 mg/L의  $Fe(NO_3)_3$ , 1000 mg/L의  $Cu(NO_3)_2$ 를 이용하여 TM을 합성하였다. 일정량(50 mL)을 코니컬 튜브에 주입하여 혼합용액을 준비하고 5N NaOH 용액을 1 mL 넣고 24시간 동안 반응시킨다. 반응 후 침전물을 필터링하여 분리한 후 오븐에서 24시간 건조하고 이를 파쇄하여 분말형태로 준비한다. 분말 형태의 TM을 500°C 분위기로에서  $N_2$  가스를 주입하면서 1시간 동안 소성한다. 위의 주입량으로 최종 생산된 TM을 TM1이라고 명명하며, 최적 질량비를 구하기 위해서 TM1을 기준으로 Fe 질량을 2배(TM2),  $TiO_2$  질량을 2배 (TM3), Ti와 Cu의 질량을 2배(TM4)로 해서 총 4종류의 TM을 준비하였다.

### 2.2 회분식 실험-제거효율 결정

합성된 4종류의 TM을 이용하여 회분식 인산염 제거 실험을 진행하였다. 50 mL의 코니컬 튜브를 이용하여 초기 인산염 농도를 ~50 mg/L로 결정하여 실험을 진행하였으며, 17시간 동안 rotator를 이용하여 교반하였다.

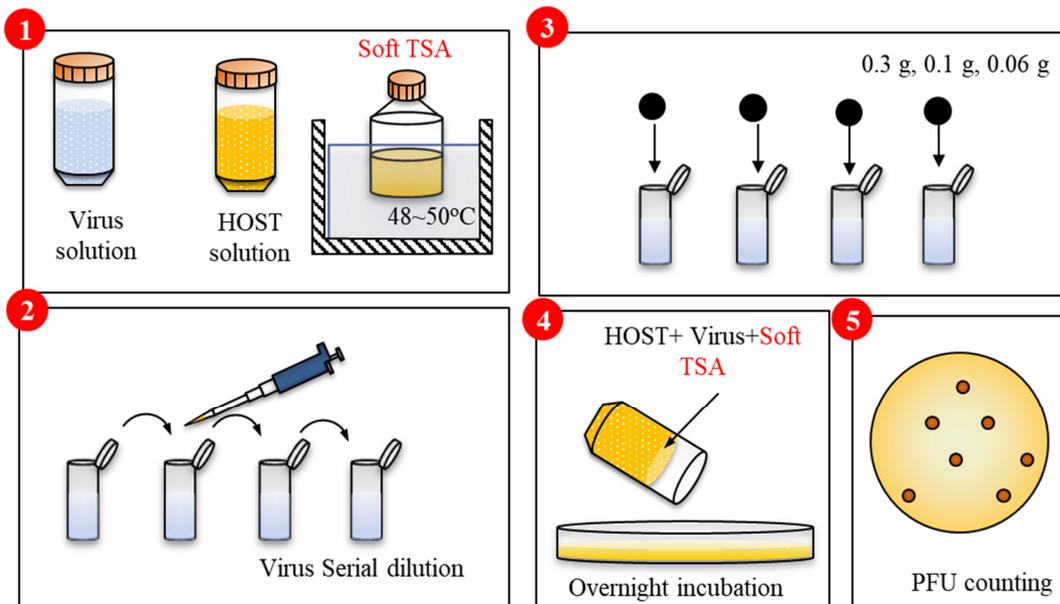


Fig. 1. The process of testing disinfection.

### 2.3 등온흡착 실험

일정한 양(0.015 g)의 TM을 이용하여 초기 인산염 농도를 0, 5, 10, 25, 100 mg/L로 설정하여 50 mL 코니컬 튜브를 이용하여 실험을 진행하였다.

### 2.4 살균 실험

Virus 용액(1 mL: Bacteriophages (MS-2)), host bacteria 용액(3 mL: Escherichia coli.), 7~8%의 agar가 포함된 soft TSA를 준비한다. Virus와 host bacteria 용액은 상온에서, TSA는 48~50도의 water bath에 보관한다. DI water를 이용해 적정 비율로 희석 한 후 희석된 virus 용액 0.1 mL, host bacteria 용액 0.3 mL, soft TSA 29 mL를 혼합한 후 0.3 g, 0.1 g, 0.06 g의 TM을 주입한다. 이를 페트리디쉬에 옮겨 담아 굳히고, host bacteria 성장 온도(37°C)에서 1일 동안 배양한다. 배양된 페트리디쉬에 나타난 plaque의 수를 계산하여 단위 환산(PFU/mL)값을 이용해 실험 결과를 정리한다 (Fig. 1).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Tri-metal 특성분석

Fig. 2과 Table 1은 초기 중금속 주입량의 다양한 변화를 통해서 합성된 TM 입자를 SEM-EDS를 이용하여

각 중금속의 질량 분포량을 비교 분석한 결과이다. 모든 TM에서 Ti의 분포가 30~40%로 가장 높게 나타나고 있으며, 다음으로 Cu와 Fe의 순으로 분포되어 있다. Fe의 변화량 비교시 (TM1 vs TM2)에서 Fe의 분포는 TM2에서 ~3배의 증가를 보여주고 있으며, 구리의 경우 TM4 (주입량: 2000 mg/L)에서 가장 높은 12.8%의 분포를 나타내고 있다. 따라서 Fe와 Cu의 경우는 주입농도의 증가로 인해 합성된 TM입자에 분포량이 증가함을 보여주고 있다. TiO<sub>2</sub>의 경우, 2배의 주입농도(4 g)를 이용하여 합성한 TM3와 TM4에서 Ti의 성분이 평균적으로 증가하였음을 보여주고 있으나 정확한 비례관계를 나타내고 있지는 않다. 이는 철과 구리의 경우와 달리 합성시 주입되는 금속의 상태에 의한 차이라고 판단된다. Ti의 경우는 TiO<sub>2</sub>의 산화물 상태로 주입을 하였으나, Fe와 Cu는 각각 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 이용하기 때문에 용존성 상태(Fe(III)와 Cu(II))로 우선 존재한 후, pH 증가로 인한 수화합물이 생성된다. 따라서 Fe와 Cu이 수화합물이 생성되는

Table 1. Chemical composition of each TM

Element	TM 1 (%)	TM 2 (%)	TM 3 (%)	TM 4 (%)
Ti	30.6	40.7	36.7	41.3
Fe	2.90	9.25	2.04	5.28
Cu	10.2	7.38	6.98	12.8

과정에 Ti 산화물과의 새로운 반응에 의해 나타난 현상으로 판단된다. Fig. 3는 인산염 흡착 반응 후 SEM-EDS의 결과이다. 인산염에 대한 peak가 2.0 keV에서 확인이 되었으며, 질량비로 0.44%를 나타내고 있다.

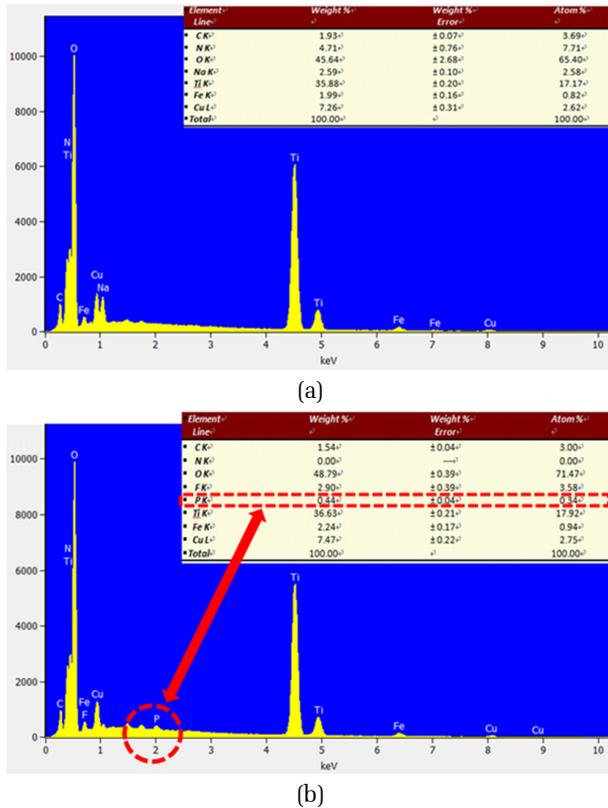


Fig. 2. SEM-EDA spectrum and elemental quantitative data before (a) and after (b) adsorption of phosphate.

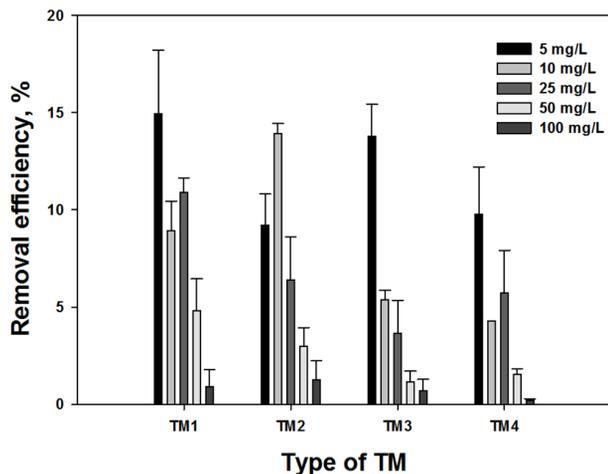


Fig. 3. Phosphate removal efficiency at different initial concentration at four types of TM.

### 3.2 인산염 제거 효율

합성된 tri-metal의 인산염 제거 효율을 결정하기 위해서 다양한 종류의 TM을 이용하여 서로 다른 농도의 초기 인산염 용액을 이용하여 흡착효율 실험을 진행하였다. 최소 2회 이상의 반복 실험을 진행하여 평균값을 이용하였으며 각각의 결과는 에러바를 포함하여 나타내고 있다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 저농도의 인산염 용액과 반응시 제거 효율이 모든 TM에서 높게 나타나고 있으며, 특히 TM1과 TM2에서 제거 효율이 다른 TM에 비해 높게 나타나고 있다. 반면 고농도에서는 모든 TM에 낮은 제거 효율 때문에 비교의 의미가 없는 것으로 판단된다. 총 제거 효율은 TM1, TM2, TM3, M4에서 각각 40.5, 34.8, 24.6, 21.5%를 나타냄으로써, 제거효율의 순서는 TM1>TM2>TM3>TM4 순으로 결정되어 졌으며, TM1은 TM4의 2배에 가까운 높은 제거효율을 보여주고 있다. 본 결과는 합성조건과 SEM-EDS의 분석 결과를 토대로 볼 때 중금속 성분의 영향은 크게 미치지 않은 것으로 판단된다. TM3와 TM4는 합성과정에서 2 g의 TiO<sub>2</sub>에서 4 g으로 증가시켰으며, 표면 함량 구성비에서도 40%의 나타내고 있지만 증가된 TiO<sub>2</sub>가 인산염 제거에는 증가에 도움을 주지 못하는 것으로 나타났다. 일반적으로 단일 금속을 사용하여 합성한 입자의 경우보다는 이중 또는 삼중의 금속을 이용하여 합성한 입자의 특정 오염물질 제거시 시너지 효과를 보여줌으로써 제거효율을 증가시킨다. 하지만 합성시 각각의 혼합에 의한 제거 효율은 차이를 보이고 있다. 이는 혼합비율의 중요성을 보여준다 (Wang et al., 2015). 즉 본 연구에서는 증가된 TiO<sub>2</sub>가 인산염 제거에 도움을 주지 못하며 상대적으로 감소된 Fe와 Cu의 질량은 낮은 인산염 제거효율을 보여준다. 따라서 인산염 제거는 TiO<sub>2</sub>만 작용하는 것이 아니라 Fe의 혼합 비율에 의한 것으로 사료된다. 이는 앞서 언급한 것처럼 TM의 합성에서 Fe와 Cu의 경우, pH의 증가에 의해서 입자 핵(micelle)에서부터 분자의 응집과정을 거쳐 나노입자가 형성되는 과정을 가지고 있기 때문에 인산염의 제거에 직접적인 영향을 미치게 된다 (Snoeyink and Jenkins, 1980).

또한 TM1(합성시 가장 작은 양의 금속 혼합)에서 가장 높은 제거효율을 보여주는 것은 추가적으로 증가된 Fe 또는 Cu의 증가가 인산염의 제거에 직접적으로 긍정적인 역할을 하지 못하는 것으로 판단된다. 이는 앞에



서도 언급한 것과 같이 나노 입자 형성시 입자사이의 공극을 막음으로써 실질적인 흡착 공간을 감소시켜 낮은 제거 효율을 보이는 것으로 판단된다.

### 3.3 등온 흡착 실험

인산염의 흡착특성을 Langmuir와 Freundlich 모델을 이용해서 설명할 수 있으며 최대흡착량을 구할 수 있다. Langmuir 모델은 흡착물질의 흡착제의 표면적에 단일층이라는 가정하에 모든 흡착 면적이 동일한 에너지를 가지고 있고 Freundlich는 각기 다른 흡착에너지가 표면에 존재하기 때문에 흡착 속도가 각기 다르다는 가정을 할 수 있다 (Latour, 2014). 따라서 Langmuir를 통한 흡착은 아래의 4가지 특성을 가지고 있다 (Lan et al., 2001; Langmuir, 1932). (1) 모든 흡착 표면은 독립적이며 동일하다. (2) 각 흡착표면은 하나의 흡착물질만 결합할 수 있다. (3) 흡착된 물질은 다른 흡착에 영향을 주지 않는다. (4) 흡착은 동적으로 역반응이 일어날 수 있는 공정이다.

Langmuir (Eq. 1)와 Freundlich (Eq. 2) 등온흡착식은 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$q_e = \frac{bQC_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

$q_e$ 는 평형시 흡착제의 인산염 흡착량 (mg/g),  $Q$ 는 인산염 최대흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 용액의 평형농도 (mg/L),  $b$ : 흡착친화도상수(Langmuir affinity constant) 이다.

$$q_e = kC^{1/n} \quad (2)$$

$q_e$ 는 평형시 흡착제의 인산염 흡착량 (mg/g),  $C$ : 평

형에서 용액에서의 인산염 농도 (mg/L),  $k$ : 흡착용량지표(Indicator of the adsorption capacity), 그리고,  $n$ : 흡착세기를 나타낸다.

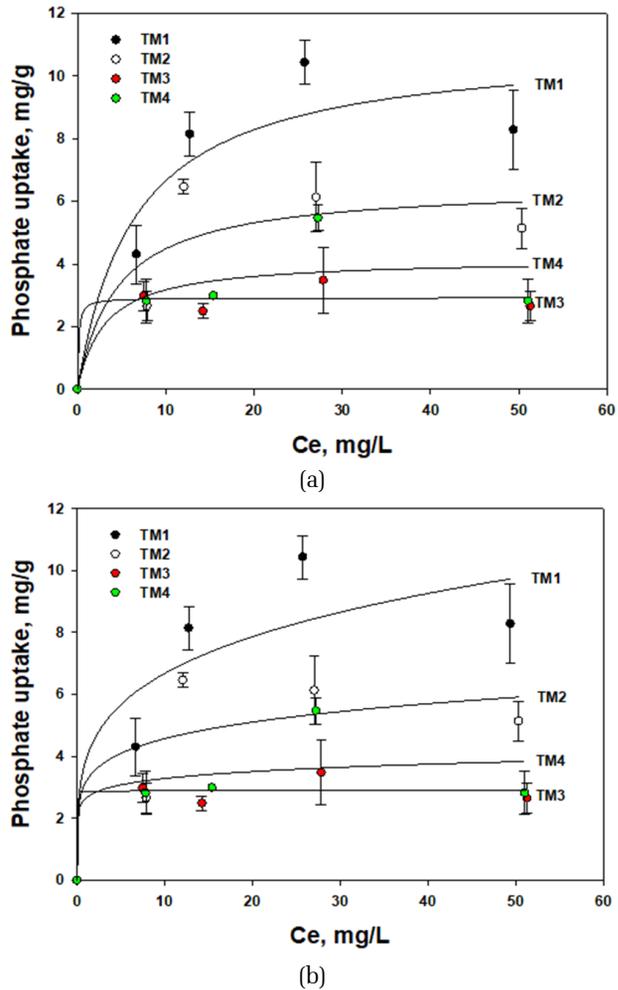


Fig. 4. Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherm.

Table 2. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm

	Langmuir			Freundlich		
	Q (mg/g)	B (L/mg)	R <sup>2</sup>	K (mg/g)	1/n	R <sup>2</sup>
TM1	11.0 (2.25)	6.52 (5.02)	0.895	3.88 (2.09)	0.236 (0.166)	0.842
TM2	6.51 (1.86)	4.52 (6.06)	0.791	3.1712 (2.1595)	0.159 (0.214)	0.753
TM3	2.92 (0.395)	0.119 (1.77)	0.921	2.8628 (0.9234)	0.00380 (0.105)	0.921
TM4	4.16 (1.42)	3.1183 (6.75)	0.702	2.6470 (2.1958)	0.0942 (0.261)	0.679

Fig. 4는 Langmuir (a)와 Freundlich (b)모델을 이용한 등온흡착 결과이며, 각 모델식을 이용한 결과는 Table 2에 정리 하였다. 가장 높은 최대 흡착량의 TM1에서 ~11 mg/g의 값을 얻었으며, 다음으로 TM2, TM4, TM3의 순으로 결과를 얻었다. 이는 총 제거효율의 결과와 유사하다. 본 실험에서 얻어진 값은 흡착친화도 상수 (b)의 값은 정확하게 최대 흡착량의 순서로 이루어지고 있음을 알 수 있다. Freundlich에 의한 계산된 k값과 1/n의 값의 비교에서 값의 크기는 TM1, TM2, TM4, TM3의 순으로 나타나고 있다. 이는 Langmuir 흡착식에서 구한 최대값과 정확히 일치한다. 따라서 인산염의 최대흡착량은 흡착친화도의 크기에 의한 것으로 결론 낼 수 있다. 그러나, TM의 최대흡착량을 다른 입자들과 비교하였을 경우, 상대적으로 Q값은 낮은 것으로 나타나고 있다. 이는 소재에 살균기능이 추가적으로 부가되면서 인산염을 흡착할 수 있는 기능이 일부 감소하였기 때문이다.

### 3.4 미생물 살균 실험

미생물 살균 실험 후 효율은 아래 식(Eq. 3)을 이용하여 시험 값을 환산할 수 있다.

$$N[PFU/ML] = \frac{C[PFU]}{\alpha[mL]} \times \frac{1}{\beta} \quad (3)$$

여기서,  $\alpha$ 는 PFU assay에 사용된 virus 용액의 양 (=0.1 ML),  $\beta$ 는 희석 비, C는 측정된 plaque의 수를 나타낸다. 이 식에서 구득한 N을 아래 식(Eq. 4)에 적용하면, 단위 면적당 plaque의 수로 결과값을 변환할 수 있다.

$$N'' [PFU/cm^2] = N \times \frac{L}{A} \quad (4)$$

상기 Eq. 4에서 L는 elution 과정에 사용된 U-APBS의 양 (1-2 ML), A는 시편의 단면적을 의미한다.

Fig.5는 TM의 주입량에 따른 제거효율(Fig.5a)과 단위면적당 virus개체수(Fig.5b)를 나타내고 있다. TM의 양이 증가할수록 제거효율은 증가를 나타내고 있으며, 0.2 g의 TM을 주입하였을 경우, 98%의 제거효율을 나타내고 있다. 이는 본 개발소재인 TM은 virus에 대한 높은 제거 가능성을 갖고 있음을 확인할 수 있다.

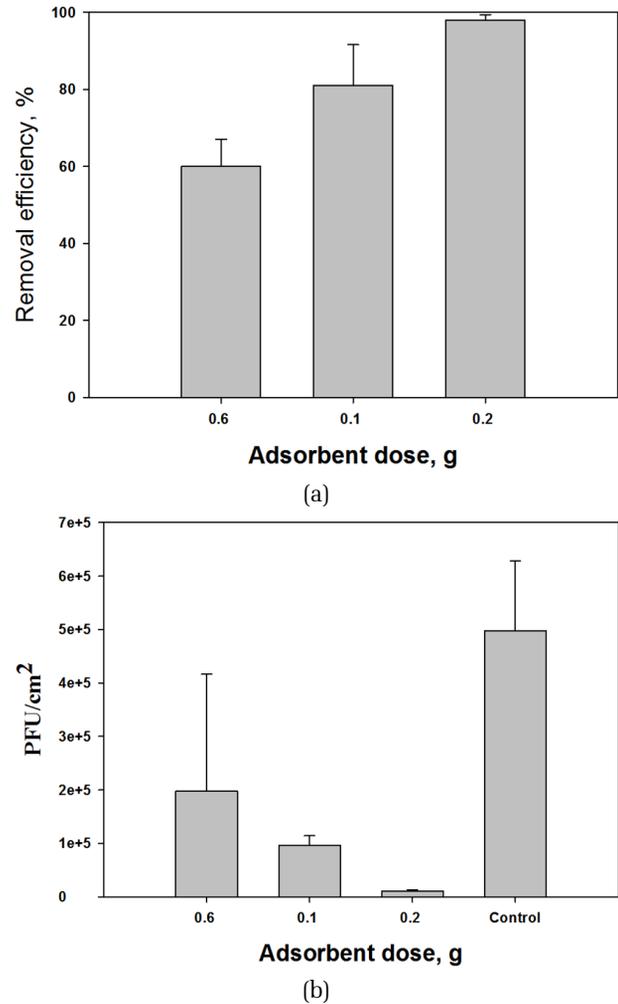


Fig. 5. Removal of virus efficiency (a) and number of virus per unit area (b).

## 4. 결 론

TiO<sub>2</sub>, Fe, Cu의 세가지 금속을 이용한 TM 입자의 합성과 이를 이용한 인산염 흡착, 실험을 통해서 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

SEM-EDS의 표면 성분 분석은, Ti의 질량비기 30~40%로 가장 많은 비율로 존재하고 있으며, Fe와 Cu의 주입용량이 증가함으로써, 합성된 TM의 직접적인 비례 관계를 보여주고 있으나, Ti 주입량의 변화에 대한 질량비의 변화는 직접적 비례관계를 나타내고 있지 않는다.

인산염 제거 효율은 TiO<sub>2</sub>의 주입량이 상대적으로 적은 TM1과 TM2에서 높은 제거 효율을 얻을 수 있으며 이를 통해서, TiO<sub>2</sub>에 의한 인산염 제거 효율은 오히려 감소하는 것으로 나타난다. 즉, TM을 이용한



인산염의 제거는 Ti 뿐만 아니라 Fe의 비율에 의해 결정됨을 확인할 수 있다.

등온흡착 실험을 통한 인산염의 최대 흡착량(Q)은 TM1에서 ~10 mg/g의 값을 얻을 수 있다. 이는 인산염 제거 효율과 일치하는 부분이다. 이는 합성과정에서 TiO<sub>2</sub>는 입자 상태로 용액에 혼합이 되기 때문에 물리화학적 상태가 Fe와 Cu의 경우와 다르게 반응하는 것으로 판단된다.

또한, TM의 주입량의 증가에 의한 살균력은 증가하며, 소재는 적은 양으로도 수중에 존재하는 virus에 대한 우수한 살균력을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

## References

- An, B. and Zhao, D. (2011). Immobilization of As(III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles, *J. Hazard Mater.*, 211-212, 332-341.
- An, B. (2018). Removal of both cation and anion pollutant from solution using hydrogel chitosan bead, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 32, 253-259.
- Badawy, A.M.E., Luxton, T.P., Silva, R.G. Scheckel, K.G. Suidan M.T. and Tolaymat, T.M. (2010). Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1260-1266.
- Becheri, A., Durr, M., Lo Nostro, P. and baglioini, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-adsorbers, *J. Nanopart. Res.*, 10, 679-689.
- Biswas, B.K., Inoue, K., Ghimire, K.N., Harada, H., Ohto, K. and Kawakita, H. (2008). Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium, *Bioresour. Technol.*, 99(18), 8685-8690.
- Choi, Y.M., Choi, W.H., Kim, J.H. and Park, J.Y. (2009). Adsorption of arsenate on the synthesized layered double hydroxide materials, *J. Korean Soc. Civil. Eng.*, 29, 91-96.
- Cornell, D.L. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A Review, *J. Environ. Qual.*, 27(2), 261-266.
- Dixit, S. and Hering, J.G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals : Implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4182-4189.
- Isley, S.L., Jordan, D.S. and Penn, R.L. (2009). Titanium dioxide nanoparticles: Impact of increasing ionic strength during synthesis, reflux, and hydrothermal aging, *Mater. Res. Bull.*, 44, 119-125.
- Lan, Q., Bassi, A.S., Zhu, J-X. and Margaritis, A. (2001). A modified Langmuir model for the prediction of the effects of ionic strength on the equilibrium characteristics of protein adsorption onto ion exchange/affinity adsorbents, *Chem. Eng. J.*, 81, 179-186.
- Langmuir, I. (1932). Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2798-2832.
- Latour, R.A. (2014). The Langmuir isotherm: A commonly applied but misleading approach for the analysis of protein adsorption behavior, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 103A, 949-958.
- Lee, S.H., Lee, K.Y., Lee, S.H. and Choi, Y.S. (2006). Phosphate adsorption characteristics of zirconium mesostructured synthesized under different conditions, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 28(6), 583-587.
- Li, X.Q., Elliott, D.W. and Zhang, W.X. (2006). Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants; Materials and engineering aspects, *J. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 31, 111-122.
- Ministry of Environment(MOE). (2010). Wastewater effluent standards up to 20 times stricter, A press release.
- Schindler, D.W. (1974). Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management, *Sci.*, 184, 897-899.
- Shin, H.S., Nam, S.Y. and Kim, M.J. (2001). Phosphorus removal using layered double hydroxide (Mg-Al-Cl system) and calcined product in aqueous phosphate solution, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 23, 217-222.
- Snoeyink, V.L. and Jenkins, D. (1980). *Water chemistry*, Wiley, New York.
- Sriwiriyarat, T. (1999). Computer program development for the design of IFAS wastewater treatment processes, Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Wang, Y., Zhao, H. and Zhao, G. (2015). Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants, *Appl. Catal. B-Environ.*, 164, 396-406.
- 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.

pp. 243-250

pp. 251-258

pp. 259-268

pp. 269-279

pp. 281-289

pp. 291-297

pp. 299-309

pp. 311-319

