



Cu(II)를 이용하여 표면개질된 활성탄의 인산염 제거효율 향상

Enhancement of phosphate removal using copper impregnated activated carbon(GAC-Cu)

신정우·강서연·안병렬*
Jeongwoo Shin·Seoyeon Kang·Byungrul An*

상명대학교 건설시스템공학과
Department of Civil Engineering, Sangmyung University

pp. 379-387

pp. 389-403

pp. 405-415

pp. 417-424

pp. 425-436

pp. 437-454

pp. 455-463

pp. 465-476

pp. 477-487

pp. 489-496

pp. 497-505

pp. 507-516

pp. 517-531

pp. 533-544

ABSTRACT

The adsorption process using GAC is one of the most secured methods to remove of phosphate from solution. This study was conducted by impregnating Cu(II) to GAC(GAC-Cu) to enhance phosphate adsorption for GAC. In the preparation of GAC-Cu, increasing the concentration of Cu(II) increased the phosphate uptake, confirming the effect of Cu(II) on phosphate uptake. A pH experiment was conducted at pH 4-8 to investigate the effect of the solution pH. Decrease of phosphate removal efficiency was found with increase of pH for both adsorbents, but the reduction rate of GAC-Cu slowed, indicating electrostatic interaction and coordinating bonding were simultaneously involved in phosphate removal. The adsorption was analyzed by Langmuir and Freundlich isotherm to determine the maximum phosphate uptake(q_m) and adsorption mechanism. According to correlation of determination(R^2), Freundlich isotherm model showed a better fit than Langmuir isotherm model. Based on the negative values of q_m , Langmuir adsorption constant(b), and the value of $1/n$, phosphate adsorption was shown to be unfavorable and favorable for GAC and GAC-Cu, respectively. The attempt of the linearization of each isotherm obtained very poor R^2 . Batch kinetic tests verified that ~30% and ~90 phosphate adsorptions were completed within 1 h and 24 h, respectively. Pseudo second order(PSO) model showed more suitable than pseudo first order(PFO) because of higher R^2 . Regardless of type of kinetic model, GAC-Cu obtained higher constant of reaction(K) than GAC.

Key words: Activated carbon, Adsorption, Cu(II), Impregnation, Phosphate

주제어: 활성탄, 흡착, 구리, 침착, 인산염

Received 1 November 2021, revised 18 November 2021, accepted 29 November 2021.

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

- 신정우 (석사과정) / Jeongwoo Shin (Master Student)
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31006, Republic of Korea
- 강서연 (학사과정) / Seoyeon Kang (Bachelor Student)
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31006, Republic of Korea
- 안병렬 (조교수) / Byungrul An (Assistant Professor)
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31006, 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.

1. 서 론

고도의 산업화와 도시화가 진행됨에 따라 인(P)과 질소(N)를 함유한 폐수 및 생활하수가 상수원으로 사용되고 있는 유역으로 유입되고 있다. 특히 인의 경우 수중의 부영양화(eutrophication)를 유발시키는 영양염류로 알려져 있으며, 이는 수자원으로서의 이용가치를 떨어뜨리고 수생태계를 파괴시키는 문제를 일으켜, 사회적인 문제로 대두되고 있다.

대한민국 환경부(MOE)는 수중의 인 화합물 관리를 위해 방류수수질기준을 총인(T-P)으로 규제를 하고 있으며, 1일 하수처리용량 500 m³ 이상의 공공하수처리 시설의 경우 지역별로 0.2-2 mg/L 이하로 강한 규제를 하고 있다 (MOE, 2018). 또한, 4대강 수질 개선을 위하여 4대강 유역에 추가로 하수 총인처리시설을 설치하였으며, 앞으로도 수중 인에 대한 관리 기준과 그 지역은 계속 강화될 것으로 예상된다.

현재 수중의 인을 처리하기 위하여 다양한 기술들이 발달하였으며, 화학적 응집 및 침전 공정, 생물학적 처리 공정, 물리학적 처리 공정이 있다. 하·폐수 처리 공정에서는 인 화합물을 제거하기 위하여 화학적 응집 및 침전 공정을 이용하고 있다. 응집 침전 공정의 경우, 수중의 pH를 조절한 후 침전시켜 분리하기 때문에 운전이 간단한 장점이 있지만, 다량의 화학물질 첨가 문제와 고가의 응집 약품 첨가로 인하여 경제성이 떨어진다. 생물학적 처리의 경우는 장시간의 미생물 적응 기간이 필요한 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 단점들을 극복하기 위하여 활성탄 흡착 공정을 이용한 물리적 처리 과정이 대두되고 있다.

활성탄은 넓은 비표면적을 가지고 있으며, 정전기 힘(electrostatic force)과 반데르발스 힘(vander waals force)이 흡착 기작으로 작용하고 있다. 활성탄과 흡착질 간의 흡착능을 향상시키기 위하여 표면개질을 진행하게 되며, 활성탄 표면개질 방법은 크게 화학적 개질, 물리적 개질, 그리고 생물학적 개질 세가지의 범주로 나눌 수 있으며, 이 중 화학적 개질은 활성탄의 표면 작용기를 산처리, 염기처리 또는 합침처리를 통해 변형시키는 방법으로 알려져있다 (An et al., 2020). 표면개질 활성탄은 일반 활성탄에 금속 또는 금속염을 담지시켜 화학적 활성을 높인 활성탄이다 (Lee et al., 2015). 표면개질을 진행한 활성탄은 주된 흡착 기작이 화학 흡착이며, 표면개질에 이용한 금속 또는 금

속염과 흡착질 간의 친화성 정도에 따라 그 반응이 지배적으로 이루어지게 된다. 이를 활용하여 활성탄의 표면에 알루미늄(Al_3^+)을 이용하여 인산염 제거 향상 (Hwang et al., 2015), 철(Fe^{3+})을 사용하여 인산염 제거 (Lee et al., 2015), 다양한 철염을 이용해서 비소 제거효율에 대한 연구가 각각 진행되었다 (Park et al., 2012). Cu(II) 경우, 리간드결합이 추가적으로 가능하여 인산염 제거 효율향상에 적용되었다 (Zhao and SenGuta, 1998). 하지만 아직 Cu(II)를 이용하여 GAC에 적용한 연구는 진행 되지 않았다. 이에 본 연구는 인산염과 흡착제 간의 흡착능을 향상하기 위하여 일반적으로 상용화된 활성탄의 표면에 Cu(II)를 이용하여 표면개질을 진행하였으며, 표면개질 활성탄의 인산염 제거효율 평가를 목표로 하고 있다. 이를 위하여 1) 인산염 제거 효율 평가를 위한 다양한 회분식 실험(제거효율, 수중의 pH 영향, 등온흡착, 반응속도)을 진행하고, 2) 다양한 흡착 모델 적용(등온흡착, 반응속도 모델)을 통하여 기존 활성탄과 Cu(II)로 표면개질한 활성탄의 비교 분석을 진행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 Cu(II)를 이용한 표면개질 활성탄 (GAC-Cu) 제조

본 연구에서 사용한 흡착제는 그린활성탄소의 입상 활성탄(GAC, granular activated carbon)을 체거름한 후, 0.85-1.7 mm 크기 범위의 활성탄을 DI(deionized water)로 수차례 세척 후 60℃ 오븐에 완전 건조 후 사용하였다. 10 g의 GAC와 50 mg/L Cu(II) 용액을 이용하였으며, 총 48시간의 교반을 진행하여 표면개질 활성탄을 제조하였으며, GAC-Cu라 명명한다.

2.2 인산염 제거효율 결정

인산염을 제거하기 위한 GAC-Cu 제조 시, 적절한 Cu(II)의 농도를 선택하기 위하여 0, 5, 20, 50, 100 mg/L 농도로 조절하여 표면개질을 진행하였다. 각각의 Cu(II) 농도로 표면개질한 활성탄을 이용하여 회분식 실험을 진행하였다. 회분식 실험은 50 mL conical tube에 0.2 g의 흡착제를 넣은 후, 초기농도 10 mg/L 인산염 용액을 첨가하여 48시간 동안 반응시켰으며, 식 (1)을 이용하여 인산염 제거효율(R.E.: removal efficiency)을 결정하였다.



$$R.E. = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, *R.E.*는 인산염 제거효율(%), *C₀*는 초기 인산염의 농도(mg/L), *C_e*는 흡착 평형 후 용액 중의 인산염 평형 농도(mg/L)이다.

2.3 pH에 따른 인산염 흡착능 비교 실험

수중의 pH에 의하여 흡착제의 표면 전하와 인산염의 종(species)이 결정되므로 흡착 반응 시, pH에 의한 인산염 제거효율을 확인하기 위하여 인산염 제거효율 실험과 동일한 조건에서 인산염 용액의 초기 pH를 4, 5, 6, 7, 8로 달리하여 진행하였다. 각 실험은 일정한 시간에 pH를 초기 pH로 조정하여 진행하였다.

2.4 등온흡착 실험

흡착제의 성능은 등온흡착식을 이용하여 평가하고 있으며, 등온흡착식은 일정한 온도에서 흡착질의 평형농도와 흡착제의 단위 질량당 평형 흡착량의 관계를 나타낸 것이며, 흡착 메커니즘을 규명하기 위하여 다양한 등온흡착 모델이 개발 및 제시되었다 (Na et al., 2011). 본 연구에서도 흡착제의 성능 및 흡착 메커니즘 규명을 위하여 흡착제의 질량은 고정하고 흡착질의 농도를 변화시키는 등질량 조건으로 등온흡착 실험을 진행하였으며, 식 (2)를 이용하여 인산염의 흡착량을 결정하였다.

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

여기서, *q_e*는 흡착 평형 상태에서 흡착제 단위 g당 인산염의 흡착량(mg/g)을 나타내며, *C₀*는 초기 인산염의 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.

등온흡착 실험은 50 mL conical tube에 1 g의 흡착제를 넣은 후, 초기농도 0, 5, 15, 25, 40, 60 mg/L 인산염 용액을 초기 pH 7-7.5로 조절하여 48시간 동안 반응시켰다.

2.5 반응속도 실험

흡착제와 인산염 간의 반응시간을 알아보기 위하

여, GAC와 GAC-Cu를 사용하여 회분식 실험을 진행하였다. 500 mL 유리병에 2.5 g의 흡착제를 넣은 후, 인산염 용액은 초기농도 5 mg/L, 초기 pH는 7.0, 반응 시간 동안 pH 유지 유무를 변수로 하여 실험을 진행하였다. 위 조건으로 준비된 샘플은 셰이커를 통해 120 rpm으로 교반하였으며, 120시간 동안 반응시켰다. 시료는 일정한 시간(0, 0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 48, 96, 120 h)에 상등액을 추출하여 냉장 보관한 후, 실험 종료 후 일괄 측정하였다.

2.6 실험 분석

시료의 pH 측정은 pH 전극(Orion Star A211, Thermo Scientific, USA)을 사용하였으며, 인산염 분석은 HS-1000Plus(HUMAS, Korea)와 분석 키트를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인산염 제거효율 결정

GAC-Cu 제조 시, 최적의 Cu(II) 농도를 선택하기 위하여 0, 5, 20, 50, 100 mg/L 농도를 이용하여 표면 개질을 진행하였으며, 각각의 GAC-Cu와 초기농도 ~10 mg/L의 인산염을 이용하여 제거효율을 결정하였다. 실험은 재연성을 위하여 최소 2회 반복하였다. Cu(II) 초기농도가 5, 20, 50, 100 mg/L 일 때, GAC에 포함된 Cu(II)의 양은 각각 0.28, 0.90, 1.38, 1.38 mg/g으로 결정되었다. 따라서 초기 Cu(II)농도가 증가하더라도 GAC에 미치는 영향은 일정 농도이상에서는 크게 나타나지 않는다.

Fig. 1은 Cu(II) 농도변화에 따른 인산염 제거효율을 나타낸다. GAC의 경우, 인산염 제거효율은 48%이었으며, Cu(II) 농도가 각각 5, 20, 50, 100 mg/L일 때 6-15%의 인산염 제거효율이 향상됨을 알 수 있다. 향상된 인산염은 식(3)처럼 GAC에 흡착된 Cu(II)와 리간드 결합에 의한 것으로 판단된다 (Zhao and SenGupta, 1998).



활성탄 개질 시, Cu(II) 농도 증가에 의한 인산염의 제거효율 향상은 오차범위 내에서 큰 차이를 나타내지

pp. 379-387
pp. 389-403
pp. 405-415
pp. 417-424
pp. 425-436
pp. 437-454
pp. 455-463
pp. 465-476
pp. 477-487
pp. 489-496
pp. 497-505
pp. 507-516
pp. 517-531
pp. 533-544

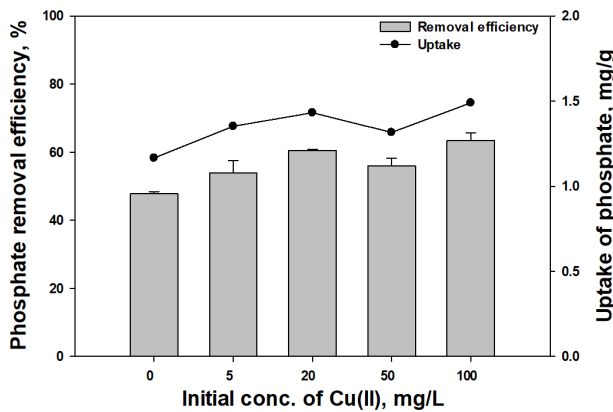


Fig. 1. The removal efficiency and uptake of phosphate according to the initial concentration of Cu(II).

않았다. 이는 Cu(II)의 농도가 증가하더라도 GAC의 Cu(II) 흡착량의 변화가 없기 때문에 인산염 제거효율에는 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 위 실험 결과를 토대로 본 연구에서는 활성탄의 양을 고려하여 표면개질을 위한 최적의 Cu(II) 농도를 50 mg/L로 결정하였다.

3.2 pH에 따른 인산염 흡착능 비교 실험

수용액 내에서 인산염은 수중의 pH에 의하여 H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} 와 같은 형태로 존재한다. 수중의 pH에 의한 양성자화(protonation)의 정도에 따라 인산염의 종과 활성탄의 표면 전하가 결정되기 때문에 pH에 따른 인산염의 흡착 특성을 비교하기 위하여 초기 pH를 4, 5, 6, 7, 8로 설정하였으며 반응 시간 동안 용액의 pH를 조정하였다.

Fig. 2는 GAC와 GAC-Cu를 이용하여 인산염의 제거효율을 비교하였다. 전체적으로 흡착제의 종류에 상관없이 인산염의 제거효율은 낮은 pH에서 높은 제거효율을 나타내고 있으며, pH의 증가는 인산염의 제거효율을 감소시킨다. 이는 인산염의 제거가 GAC에서 정전기력에 의해서 주로 이루어짐을 나타내고 있다. Kim and An (2021)에서 낮은 pH에서 GAC의 경우, 양수의 제타전위(ξ)를 가지게 됨을 알 수 있다. GAC와 GAC-Cu와의 비교에서 GAC-Cu에 의해 향상된 제거효율은 pH의 영향을 받지 않는 것으로 판단되며, 오히려 pH가 증가할수록 GAC와 GAC-Cu의 제거효율 차이는 pH 8을 제외하고 pH 4에서 18%, pH 7에서 30% 증가하는 것으로 나타난다. 이는 GAC의 Cu(II) 영향인

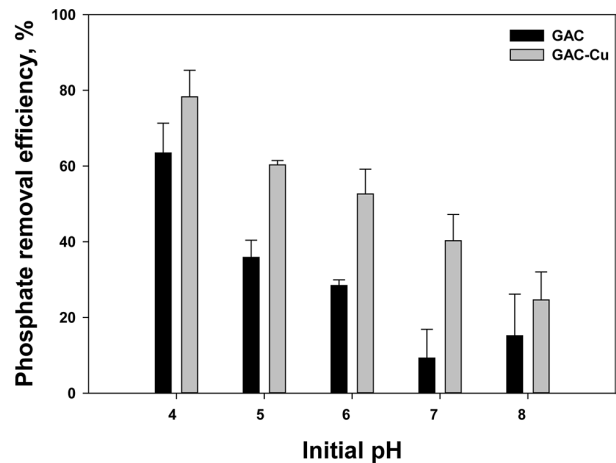


Fig. 2. The removal efficiency of phosphate for GAC and GAC-Cu at initial pH of 4-8 with adjusting pH at a desired time.

것으로 판단된다. 본 실험의 pH 범위(4-8)에서 인산염의 경우, $H_2PO_4^-$ (pH:4-7.2) 또는 HPO_4^{2-} (pH:7.2-8)의 형태로 존재한다. 따라서 식(3)에서처럼 GAC 표면에 형성된 Cu(II) 착물과 인산염의 추가적인 반응에 의해서 인산염의 제거효율 향상이 이루어지며, 수중의 pH가 증가하더라도 인산염 제거효율의 감소율이 GAC보다 낮은 것으로 나타나고 있다. Agarwal and Balomajumder (2015)에 의하면 pH에 의하여 양전하로 하전된 구리 착물에 의하여 페놀과 시안화물 같은 음이온을 화학 흡착을 통하여 효과적으로 제거할 수 있다고 하였다. 이에 본 연구에서도 GAC-Cu가 GAC보다 pH에 의한 영향을 덜 받는 이유 또한 구리 착물에 의한 것으로 판단된다.

3.3 등온흡착 실험

3.3.1 Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 다양한 흡착제의 흡착량을 정량적으로 비교하기 위하여 현재 가장 일반적으로 사용하고 있으며, 광범위하게 적용할 수 있는 등온흡착식 중 하나이다.

식(4)는 1918년 Langmuir에 의해 고형물에 흡착된 가스의 흡착량을 나타내기 위하여 처음 연구되었다 (Langmuir, 1918). 식(5)는 Stum과 Morgan에 의해 제시되었다.

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (4)$$



$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b_L} \frac{q_e}{C_e} + q_{mL} \quad (5)$$

여기서, q_{mL} 은 Langmuir 최대 흡착량(mg/g), b_L 은 Langmuir 등온흡착상수이다.

위 등온흡착식의 이론적 접근 방식은 흡착된 분자 간의 상호작용이 발생하지 않아 흡착이 단일층에서만 진행이 되고, 평형 조건이 이루어졌다는 가정하에 진행이 된다. 반응속도 측면에서는 흡착과 탈착이 동일한 속도로 지속적으로 진행되지만, 실제로는 흡착질 간의 척력이 작용하여 흡착열이 감소하고 흡착제의 표면은 불균일한 특징을 가지고 있다 (Kim and An, 2020).

3.3.2 Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온흡착식(식(6))의 경우 Langmuir 등온흡착식과는 다르게 다중층 흡착을 설명하고 있다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

여기서, K_F 는 Freundlich 상수, $1/n$ 은 흡착 또는 흡착제 표면의 불균일도 값을 의미하는 상대적인 에너지 분포 값이다. 이 때, $1/n$ 값이 0-1일 경우, 흡착은 유리하게 진행이 되며, 1보다 클 경우 흡착 과정이 불리하다고 설명할 수 있다 (Al-Ghouti and Da'ana, 2020).

3.3.3 비선형 등온흡착식

Table 1과 Fig. 3은 비선형 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식으로부터 계산된 각 등온흡착식의 상수 값과 최대흡착량 그리고 R^2 값을 나타내고 있다. Langmuir 등온흡착식의 경우, GAC의 최대흡착량(q_m)과 등온흡착상수(b)가 음수를 나타내고 있다.

Freundlich 등온흡착식의 경우, GAC-Cu가 GAC보다 높은 R^2 값을 나타내고 있다. GAC-Cu의 $1/n$ 값의 경우 0.335($n = 2.98 > 1$)로 흡착이 양호(favorable)하게 진행되고 있음을 알 수 있다. 이와 반대로 GAC는 $1/n$ 값이 1.76($n = 0.568 < 1$)으로 매우 크며, 흡착 과정이 불리(unfavorable)하게 진행되고 있음을 알 수 있다. GAC의 경우, Freundlich 등온흡착식이 IUPAC의 III형

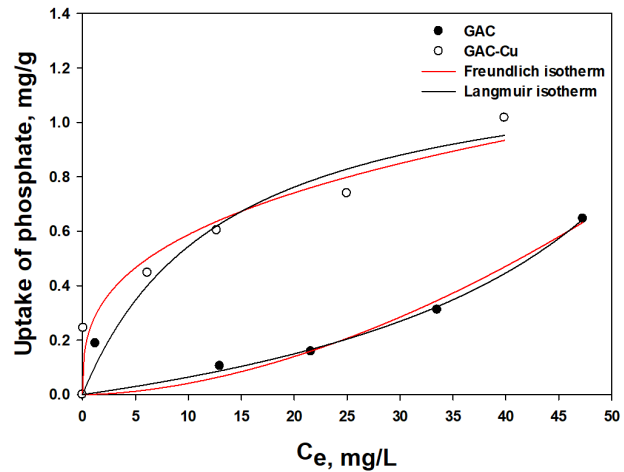


Fig. 3. Nonlinear Langmuir and Freundlich isotherm model for GAC and GAC-Cu.

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

Type of isotherm	Parameter	GAC	GAC-Cu
Langmuir	q_m	-0.452	1.27
	b	-0.0124	0.075
	R^2	0.869	0.891
Freundlich	K_F	0.0007	0.272
	$1/n$	1.76	0.335
	R^2	0.851	0.953

나타내고 있다. 이는 흡착제(GAC)와 흡착질(인산염)의 낮은 친화력(affinity)을 나타낸다 (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). GAC-Cu의 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 통한 결과는 GAC의 표면특성이 Cu(II)에 의해서 인산염과의 흡착반응을 향상시켜 높은 효율을 얻은 것으로 판단된다.

3.3.4 선형 등온흡착식

Na et al. (2011)은 실험 결과 값을 Langmuir 선형 등온흡착식에 적용하였을 때, 직선을 나타낼 경우 흡착 실험에 있어서 일어난 흡착은 Langmuir 등온식을 따른다고 할 수 있으며, 이 때 구한 q_{mL} 값은 사용 흡착제의 이론적인 최대 단분자층 흡착능을 나타낸다고 하였다.

본 연구에서 진행한 실험결과를 총 5종류의 Langmuir 선형등온흡착과 Freundlich 선형등온흡착식을 적용하여 구한 변수의 값을 Table 2에 나타내었다. Langmuir-2의

pp. 379-387
pp. 389-403
pp. 405-415
pp. 417-424
pp. 425-436
pp. 437-454
pp. 455-463
pp. 465-476
pp. 477-487
pp. 489-496
pp. 497-505
pp. 497-516
pp. 507-516
pp. 517-531
pp. 533-544

Table 2. Values of the parameters calculated by linear Langmuir and Freundlich isotherm equation

Type of isotherm	Parameter	GAC	GAC-Cu
Langmuir-1	q_m	0.255	0.814
	b	1.66	5.3
	R^2	0.0488	0.716
Langmuir-2	q_m	0.59	0.995
	b	0.041	0.253
	R^2	0.286	0.922
Langmuir-3	q_m	0.24	0.564
	b	7.19	9.6
	R^2	0.0014	0.124
Langmuir-4	q_m	3.48	0.956
	b	0.0099	1.19
	R^2	0.0014	0.124
Langmuir-5	q_m	-0.27	0.967
	b	-0.0768	3.19
	R^2	0.0488	0.716
Freundlich	K_F	0.36	0.483
	$1/n$	-0.0935	0.156
	R^2	0.0331	0.452

GAC-Cu를 제외하고 모든 경우에서 매우 낮은 R^2 의 값을 가진다. 또한 전체 농도의 영역을 하나의 직선식으로 수렴하기 어려운 형태를 보여주었다. Freundlich 선형등온흡착식의 경우에도 비선형식 값과 비교가 불가할 정도로 매우 낮은 R^2 의 값을 나타내고 있다.

따라서, 비선형 등온흡착식의 적용이 선형흡착식보다 높은 정확도를 나타내고 있으며, 이는 선형식으로 변화 시 오차가 발생함을 알 수 있다.

3.4 반응속도 실험

인산염의 흡착반응속도를 알아보기 위하여 GAC와 GAC-Cu를 이용하여 회분식 실험을 진행하였다. 또한 인산염 흡착량을 이용하여 유사 1차, 2차 반응속도 모델에 적용하여 비교하였다.

Fig. 4(a), (b)는 실험이 진행되는 동안 용액의 pH 비 고정(a)과 고정(b)의 회분식 실험 결과를 반응시간에 따른 제거효율로 나타낸 것이다. 제거효율의 경우 Fig. 4(a)와 (b)에 따르면, 흡착제의 종류와 pH의 고정 여부에 상관없이 1시간 이내에 전체 제거효율 중 약 30%까지 제거가 되었으며, 24시간이 경과한 후에는

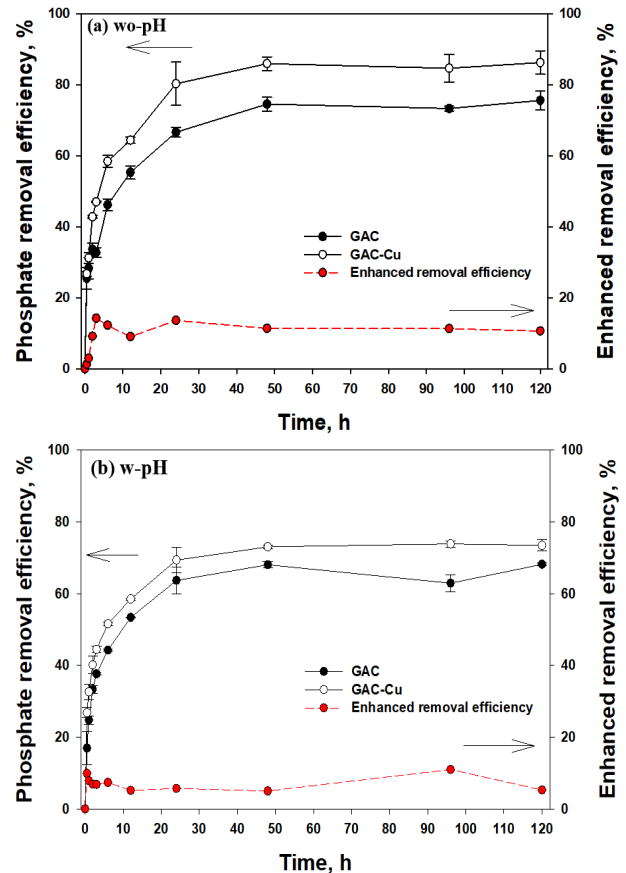


Fig. 4. Phosphate removal efficiency(left-y axis) and enhanced removal efficiency(right-y axis) as a function of time for GAC and GAC-Cu.

전체 제거효율의 90% 이상을 얻을 수 있다. GAC와 GAC-Cu 두 흡착제 간의 제거효율 차이는 pH를 유지하지 않은 경우, GAC-Cu의 제거효율이 최대 14% (Fig. 4 y-축, 붉은색) 향상된 것으로 나타나고 있으며, pH를 고정하였을 경우 최대 10%의 향상을 나타낸다. 두 경우 모두 제거효율 향상은 초기 반응시간에서부터 명확히 나타나고 있으며, 24시간 이후의 반응시간에는 제거효율 향상이 크게 나타나지 않았다.

3.4.1 비선형 유사 1차/2차 반응속도 모델(pseudo-first and second-order kinetic)

유사 1차 반응속도(PFO) 모델의 경우, Lagergren (1898)에 의해 처음 제시된 반응속도이며, 식(7)을 이용하여 K_1 와 q_e 값을 구할 수 있다.

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \tag{7}$$



유사 2차 반응속도(PSO) 모델의 경우, Blanchard et al. (1984)에 의해 처음 제안된 반응속도식이며, 식(8)을 이용하여 K_2 와 q_e 값을 구할 수 있다.

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (8)$$

여기서, K_1 과 K_2 는 유사 1차/2차 반응속도 상수(hr), q_e 는 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 인산염의 흡착량(mg/g), q_t 는 반응시간 t에 대해 흡착제 단위 g당 흡착된 인산염의 흡착량(mg/g) 그리고 t는 반응시간(h)을 나타낸다.

비선형 PFO(식 7)와 PSO(식 8)의 적용은 “Solver add-in” 방법을 사용하여 K와 q_e 값을 구해 비교하였으며(Tran et al., 2017), Fig. 5와 Table 3는 PFO와 PSO를 이용한 비선형 결과를 나타낸다.

R^2 의 경우, 모든 결과에서 PSO가 PFO 보다 높은 값을 나타내고 있다. 이는 Fig. 5의 결과에서처럼 반응 초기에 PFO는 급격하게 증가하여 PSO보다 많은 오차가 발생하는 것으로 판단된다.

PFO와 PSO 모두의 경우에서 반응시간동안 pH를 유지해준 경우, K값은 더욱 크게 나타나지만 q_e 값은 감소하는 경향을 보였으며, Fig. 4의 제거효율과 비슷한 값을 나타내고 있다. q_e 값이 pH를 유지하지 않은 경우와 차이를 보이는 것은 초기 pH 변화 실험을 진행함에도 불구하고, 반응시간동안 수중의 pH 변화에 의해 제거효율의 변화가 발생한다는 것을 확인할 수 있다. 심지어는 수중의 pH가 증가할 경우, 탈착이 발생하여 제거효율의 감소가 일어난다 (Kim and An, 2021).

K값은 속도 상수를 의미하며, K값이 높은 경우 반응속도가 빠름을 의미한다. 인산염의 제거량과 관계 없이 GAC-Cu의 경우, GAC보다 PFO와 PSO 모두에서 최소 14%(PSO, pH 조정 없음)에서 최대 40%(PFO, pH 조정)의 높은 값을 나타내고 있다. pH를 7.0으로 유지하였을 경우, GAC-Cu와 GAC의 경우 모두 높은 K 값을 가지는 것은 인산염의 흡착량 감소에도 불구하고 반응속도에는 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 또한, 이론 흡착량 값과 실제 흡착량 값을 비교한 편차의 경우 PFO는 최대 8.1%까지 나타났지만, PSO는 최대 1.9%의 편차가 나타났다. 이를 통하여 GAC와 GAC-Cu의 비선형 반응속도 모델은 PSO 적용이 더욱 적합한 것으로 판단된다.

Table 3. Parameters of the non-linear pseudo first and second order kinetic

Condition	Parameter	PFO		PSO	
		GAC	GAC-Cu	GAC	GAC-Cu
w/o pH	K_1	0.249	0.342	0.498	0.580
	q_e	0.690	0.788	0.738	0.843
	R^2	0.890	0.912	0.948	0.969
w pH	K_2	0.328	0.461	0.712	0.953
	q_e	0.621	0.670	0.664	0.714
	R^2	0.935	0.895	0.969	0.964

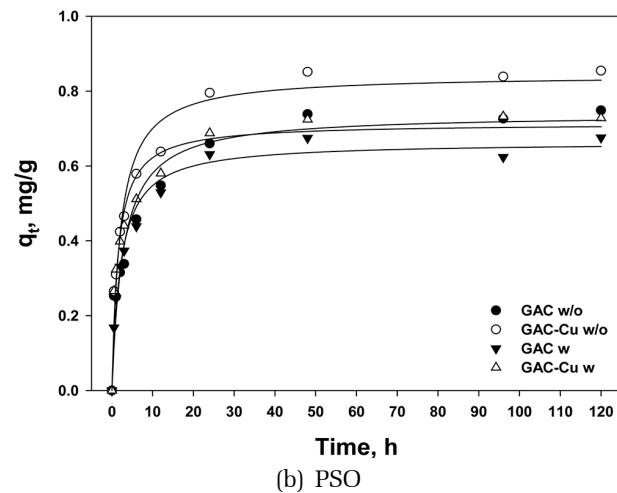
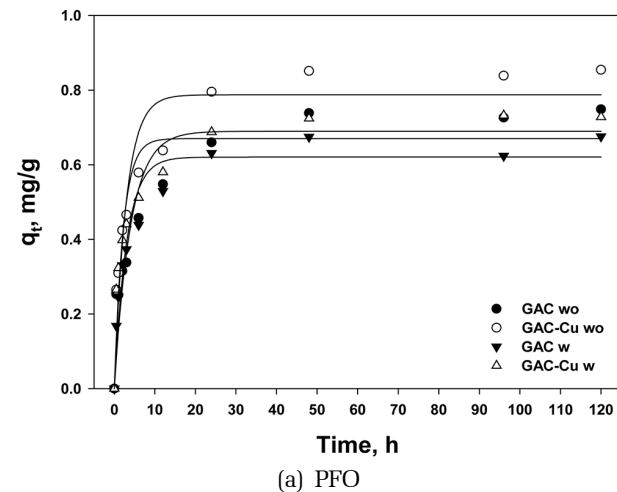


Fig. 5. Nonlinear pseudo-first-order (PFO) (a) and pseudo-second-order (PSO) (b) kinetic for GAC and GAC-Cu at the function of time.

4. 결론

본 연구에서는 GAC와 GAC-Cu를 이용한 다양한 실험을 통하여 인산염 제거효율을 평가한 결과 다음

pp. 379-387
pp. 389-403
pp. 405-415
pp. 417-424
pp. 425-436
pp. 437-454
pp. 455-463
pp. 465-476
pp. 477-487
pp. 489-496
pp. 497-505
pp. 507-516
pp. 517-531
pp. 533-544

과 같은 결론을 얻었다.

(1) GAC-Cu 제조 시, Cu(II)의 초기농도가 증가할수록 인산염의 제거효율이 증가하는 경향이 나타났지만, GAC에 흡착될 수 있는 인산염의 양은 한정되어 있어 인산염의 흡착량 증가는 나타나지 않는다. 이는 향상된 인산염 제거효율이 Cu(II)에 의한 것으로 판단된다.

(2) pH 영향 실험은 산성 조건에서 전체적으로 높은 인산염의 제거효율을 보이며, pH가 증가할수록 GAC-Cu의 인산염 제거효율 감소폭이 GAC보다 낮은 것으로 나타났다. 이는 정전기적 인력이 인산염 흡착 과정에 직접적인 영향을 미쳤을 것으로 판단되며, 높은 pH에서 낮은 인산염 제거효율 감소는 Cu(II)를 이용한 표면개질을 통한 효과라고 볼 수 있다.

(3) 비선형 등온흡착식 적용의 경우, Langmuir 등온흡착식은 GAC의 최대흡착량과 Langmuir 등온흡착상수(b)에서 음수의 값을 얻었다. Freundlich 등온흡착식에서 구한 $1/n$ 값은 GAC-Cu와 GAC에서 각각 0.335와 1.76을 얻었다. 이는 GAC에 대한 인산염의 친화도가 GAC-Cu에 비해 낮은 것을 나타내고 있다.

(4) 반응속도 실험의 경우, GAC와 GAC-Cu에 상관없이 초기 반응시간(1시간 이내)에서 30% 이상의 제거가 이루어지며, 90% 이상의 제거를 위해서는 24시간, 이후 인산염의 평형에 도달하기 위해서는 48시간이 필요하다. 또한 PSO가 PFO보다 높은 R^2 의 값을 나타냈으며, 이는 본 실험에서는 PSO가 보다 적합한 반응속도 모델이라는 것을 나타낸다. K 값의 경우 GAC-Cu에서 약 14-40% 높은 값을 나타내어 흡착량의 증가 뿐만 아니라 향상된 반응속도를 나타낸다.

사 사

본 연구는 2021학년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

References

- Agarwal, B., and Balomajumder, C. (2015). Removal of phenol and cyanide in multi-substrate system using copper impregnated activated carbon (Cu-GAC), *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 34(6), 1714-1723.
- 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. (2020). Cu (II) and As (V) adsorption kinetic characteristic of the multifunctional amino groups in chitosan, *Processes*, 8(9), 1194.
- An, S.K., Song, W.J., Park, Y.M., Yang, H.A., and Kweon, J.H. (2020). Effects of chemical modification on surface characteristics and 2, 4-dichlorophenol adsorption on activated carbon, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 34(6), 425-435.
- Blanchard, G., Maunaye, M., and Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.*, 18(12), 1501-1507.
- Hwang, M.J., Hwang, Y.S., and Lee, W. (2015). Phosphate adsorption on metal-impregnated activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(11), 642-648.
- Kim, T., and An, B. (2020). Adsorption characteristic of Cu (II) and phosphate using non-linear and linear isotherm equation for chitosan bead, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 34(3), 201-210.
- 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.K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Vet. Akad. Handl.*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Lee, S., Kim, C.W., and Paik, D.H. (2015). Evaluation of phosphorus adsorption characteristic with surface modified activated carbon, *J. Korean Soc. Urban Environ.*, 15(3), 189-197.
- MOE. (2018). Wastewater effluent standards up to 20 times stricter, A press release.
- Na, C.K., and Park, H.J. (2011). Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents (II), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 33(11), 804-811.
- Na, C.K., Han, M.Y., and Park, H.J. (2011). Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents (I), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 33(8), 606-616.
- Park, Y.R., Hong, S.H., Kim, J.H., and Park, J.Y. (2012). Arsenic Removal using the surface modified granular activated carbon treated with ferric chloride, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 26(1), 77-85.
- Tran, H.N., You, S.H., and Hosseini-Bandegharaei, A. (2017).



Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.*, 120, 88-116.

Zhao, D. and SenGupta, A.K. (1998). Ultimate removal and recovery of phosphate from wastewater using a new class of polymeric exchangers, *Water Res.*, 32, 1613-1625.

pp. 379-387	<input type="radio"/>
pp. 389-403	<input type="radio"/>
pp. 405-415	<input type="radio"/>
pp. 417-424	<input type="radio"/>
pp. 425-436	<input type="radio"/>
pp. 437-454	<input type="radio"/>
pp. 455-463	<input checked="" type="radio"/>
pp. 465-476	<input type="radio"/>
pp. 477-487	<input type="radio"/>
pp. 489-496	<input type="radio"/>
pp. 497-505	<input type="radio"/>
pp. 507-516	<input type="radio"/>
pp. 517-531	<input type="radio"/>
pp. 533-544	<input type="radio"/>