

Research Article



CrossMark

Open Access

## 소성 굴패각에 의한 인산염의 흡착특성 및 메커니즘

박종환<sup>1†</sup>, 허재영<sup>2†</sup>, 이수림<sup>1</sup>, 이재훈<sup>1</sup>, 황세욱<sup>1</sup>, 조현지<sup>2</sup>, 권진혁<sup>2</sup>, 장영호<sup>3</sup>, 서동철<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>경상국립대학교 농업생명과학대학 환경생명화학과 (농업생명과학연구원),

<sup>2</sup>경남농업기술원 환경농업연구과, <sup>3</sup>경남농업기술원 연구개발국

### Characteristics and Mechanisms of Phosphate Sorption by Calcined Oyster Shell

Jong-Hwan Park<sup>1†</sup>, Jae-Young Heo<sup>2†</sup>, Su-Lim Lee<sup>1</sup>, Jae-Hoon Lee<sup>1</sup>, Se-Wook Hwang<sup>1</sup>, Hyeon-Ji Cho<sup>2</sup>, Jin-Hyeuk Kwon<sup>2</sup>, Young-Ho Chang<sup>3</sup> and Dong-Cheol Seo<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup>Department of Applied Life Chemistry (Institute of Agriculture and Life Science), College of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea, <sup>2</sup>Environmental Agriculture Research Division, Gyeongsangnam-do Agricultural Research and Extension Service, Jinju 72733, Korea, <sup>3</sup>Research and Development Bureau, Gyeongsangnam-do Agricultural Research and Extension Service, Jinju 72733, Korea)

Received: 3 March 2021/ Revised: 16 March 2021/ Accepted: 18 March 2021

Copyright © 2021 The Korean Society of Environmental Agriculture

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.

#### ORCID

Jong-Hwan Park

<https://orcid.org/0000-0001-7296-0439>

Jae-Young Heo

<https://orcid.org/0000-0002-3780-3080>

Dong-Cheol Seo

<https://orcid.org/0000-0001-8515-0670>

#### Abstract

**BACKGROUND:** Although the calcined oyster shell can be used as a calcium-rich adsorbent for phosphate removal, information about it is limited. The purpose of this study was to evaluate the phosphate adsorption characteristics and its mechanism using calcined oyster shells.

**METHODS AND RESULTS:** In this study, calcined oyster shell (C-OS600) was prepared by calcining oyster shells (P-OS) at 600°C for 20 min. Phosphate adsorption by C-OS600 was performed under various environmental conditions. Phosphate adsorption by C-OS600 occurred rapidly at the beginning of the reaction, and the time to reach equilibrium was less than 1 h. The optimal isotherm and kinetic models for predicting the adsorption of phosphate by C-OS600 were the Langmuir isotherm and pseudo-second order kinetic model, respectively, and the maximum adsorption capacity derived from the Langmuir isotherm was 68.0 mg/g. The adsorption properties of

phosphate by C-OS600 were dominantly influenced by the initial pH and C-OS600 dose. In addition, SEM-EDS and FTIR analysis clearly showed a difference in C-OS600 before and after phosphate adsorption, which proved that phosphate was adsorbed on the surface of C-OS600.

**CONCLUSION:** Overall, the calcined oyster shell can be considered as an useful and effective adsorbent to treat wastewater containing phosphate.

**Key words:** Calcium Carbonate, Calcined Oyster Shell, Phosphate, Precipitation, Sorption

#### 서론

인(P)은 환경 내에 존재하는 생물에게 필수적으로 요구되는 원소 중 하나이지만, 수계 내 과도한 인의 존재는 부영양화와 같은 환경문제를 발생시킨다[1]. 특히 인의 흡수를 통한 호소 및 하천내에 조류의 증식은 수중의 용존산소를 감소시켜 수계 생태계 파괴 및 교란현상을 야기시키기 때문에 인이 수계로 유입되기 이전에 반드시 제거되어야 한다[2]. 수계 내의 인은 하천과 저수지 등 주변에 존재하는 다양한 오염원에 의해 지속적으로 유입이 되고 있으며, 특히 고농도의 인은 생활하수, 오수 및 공장폐수 등에서부터 일정하게 유입되기도 하지만, 오염원이 명확하지 않은 불특정 다수의 배출원에서

<sup>†</sup>These two authors contributed equally to this work.

\*Corresponding author: Dong-Cheol Seo

Phone: +82-55-772-1963; Fax: +82-55-772-1969;

E-mail: dcseo@gnu.ac.kr

많은 양의 인이 수계 내로 유입되고 있는 실정이다[3,4].

지난 수십년간 수계로 유입되는 인의 농도를 저감하기 위한 노력에도 불구하고, 급격한 산업화 및 도시화로 인해 새로운 경로에서 배출되는 인과 지속적인 화학비료의 사용으로 인한 하천의 오염은 현재까지도 환경분야에 중요한 문제점으로 지적되고 있다.

현재 인을 포함한 폐수를 처리하기 위한 방안으로는 응집 및 침전과 같은 물리적/화학적 방법, A/O(Anaerobic/Oxic) 공법 및 UTC(University of Cape Town) 공법과 같이 미생물의 체내대사를 활용한 생물학적 방법 및 고도산화처리방법 등 다양한 방법들이 보급되어졌다[5-7]. 하지만 이들 공정은 인을 처리함에 있어 장시간 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)이 필요하고, 많은 부지와 시설의 유지관리에 많은 비용이 소모된다는 문제점이 있다.

이러한 점에서, 흡착제를 이용한 인의 흡착은 초기 투자비용과 유지비용이 낮으며, 높은 제거효율로 인하여 지난 수십년간 많은 연구자들로부터 주목받아 왔으며, 이들은 인을 제거하기 위한 다양한 흡착제의 특성과 효율에 대해 보고하였다. 특히 최근 개발된 인 제거용 흡착제는 대부분 폐기물, 광물 및 합성물질로 구분되어 사용되고 있다[3,8,9]. 비록 이러한 흡착제들은 각각의 특성을 고려한 장점들을 가지고 있지만, 폐기물의 경우 인 흡착과정에서 유출될 수 있는 다른 오염원의 영향, 광물의 경우 상대적으로 낮은 흡착효율, 그리고 합성물질은 비용이 많이 든다는 각각의 문제점으로 인하여 이들을 보완할 수 있는 새로운 흡착소재가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

경상남도내에서 연간 발생하는 굴폐각은 28만톤에 달하며, 이 중 굴 채묘용으로 30%, 비료제조에 40%가 재활용되고, 나머지 30%는 어떠한 재활용 과정없이 굴 생산 시설 주변에 방치되고 있는 실정이다. 특히 방치된 굴폐각으로부터 유출되는 침출수는 인근 바다로 유입되어 해양환경을 오염시키고, 적재된 굴폐각에서 심한 악취와 각종 벌레가 발생하여 환경오염의 주범이 되고 있다.

굴폐각의 주요성분은 탄산칼슘이며, 이는 인 흡착에 아주 효과적인 화합물로 알려져 있다. 몇몇 연구자들은 굴폐각에 의한 인을 포함한 폐수의 처리효율을 조사하였으며, 그들은 굴폐각에 의한 인의 처리는 비교적 인의 농도가 낮을 때 적합하였으나, 고농도의 인을 포함한 폐수를 제거하기에는 제한적이라 보고하였다[10,11]. 최근 몇몇 연구자에 의해 굴폐각을 소성(calcination)하여 탄산칼슘 함량을 증가시키고 내부구조를 일부 변형시키게 되면 다양한 분야에 굴폐각을 재활용할 수 있다고 보고되었다[12,13].

이러한 필요성에도 불구하고, 국내에서 소성된 굴폐각에 의한 인산염의 흡착특성 및 메커니즘에 대한 연구는 미비한 실정으로 이에 대한 유용한 정보를 얻기는 제한적이다. 그래서 본 연구의 목적은 국내에서 발생하는 굴폐각을 인 흡착제로 재활용하기 위해 소성된 굴폐각을 제조하고, 이들의 인 흡착특성 및 메커니즘을 평가하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 공시재료

본 시험에 사용된 굴폐각은 경상남도 통영시에 소재한 굴 생산업체로부터 수거하였으며, 표면에 붙어 있는 이물질을 제거하기 위해 수돗물로 세척한 후 건조하였다. 본 연구에서 C-OS600의 제조는 향후 소성과정의 편의를 위하여 조건을 굴폐각을 소성하여 석회비료(폐화석 비료)를 생산하는 업체와 동일한 조건(소성온도: 600°C; 최고온도 도달 후 소성시간: 20분)으로 설정하였다. 본 실험에서 폐화석 비료와 동일한 조건으로 제조된 C-OS600이 인산염 제거에 효과적이라면, 폐화석 비료 생산업체에서 제조된 소성 굴폐각을 인산염 흡착제로 사용할 수 있게 된다. P-OS와 C-OS600의 화학적 특성을 나타낸 결과는 Table 1에 나타내었다. C-OS600의 수율은 85.1%으로 수분의 증발로 인한 중량 감소를 제외하곤 비교적 원물 중량을 유지하는 것으로 보였다. 반면의 P-OS 및 C-OS600의 Ca 함량은 각각 4.26 및 16.26%으로 C-OS600이 P-OS에 비해 약 4배정도 높았는데, 이는 소성과정 동안 수분의 증발로 인하여 중량이 감소되었을 뿐만 아니라 P-OS내에 Ca성분이 소성과정에 의해 응축되었기 때문으로 판단된다.

### C-OS600에 의한 인산염 흡착특성

C-OS600의 인에 대한 흡착특성은 초기 인산염 농도, pH, C-OS600 주입량 및 반응시간과 같은 다양한 환경변이 하에서 조사되었다. 초기 인산염 농도에 따른 C-OS600의 흡착특성 연구는 인산염(Potassium phosphate monobasic,  $KH_2PO_4$ , DAEJUNG Chemical & Metals Co Ltd, Seoul, Korea)의 농도를 3.5-1000 mg/L까지 단계별로 희석하여 준비하였으며, 각 용액의 초기 pH는 0.1M HCl과 NaOH에 의해 6으로 조절하였다. 다른 농도로 제조된 인산염 용액은 0.25 g의 P-OS와 C-OS600이 각각 포함된 50 mL의 폴리에틸렌 튜브에 25 mL씩 주입하였다. 모든 시료는 교반기에서 175 RPM으로 24 h 교반 하였으며(25°C), 교반이 완료된 시료는 여과지(Filter paper No.6, ADVANTEC, Rosh Kaisha,

Table 1. Physico-chemical Properties of P-OS and C-OS600

	pH (1:5)	T-N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Water content	Yield
	----- (%) -----								
P-OS	7.1	0.06	0.12	0.03	4.26	0.44	0.46	26.2	-
C-OS600	10.2	0.05	0.13	0.03	16.26	0.53	0.81	-	85.1

(P-OS: Pure oyster shell, C-OS600: Calcined oyster shell)

Japan)를 이용하여 여과하였다. 여과지를 통과한 여액내에 인산염의 농도는 수질오염공정시험법에 의거 UV-VIS spectrometer (X-ma3000PC, Human Corporation, Korea)에 의해 결정되었으며, 인산염의 흡착량은 초기 인산염의 농도와 흡착 후 인산염의 농도 차이에 의해 계산되었다(Eq. 1).

$$q = \frac{(C_i - C_o) \times V}{W} \quad (\text{Eq. 1})$$

여기서  $q_e$ ,  $C_i$ ,  $C_o$ ,  $V$  및  $W$ 는 각각 평형상태에서 흡착된 양(mg/g), 초기농도 (mg/L), 평형상태에서의 농도 (mg/L), 용액의 부피(mL) 및 흡착제 주입량 (g)을 나타낸다.

이상의 실험조건을 기준으로 하여, 초기 pH(2-10), C-OS600 투입량(1.25-40 g/L) 및 반응시간(0.13-24 h)의 조건을 각각 달리하여 추가적인 흡착 실험을 수행하였으며, 실험방법 및 분석방법은 앞서 언급된 초기 인산염 농도에 따른 흡착실험과 동일하게 수행되었다. 또한 C-OS600에 의한 인산염 흡착에 대한 명확한 정보를 제공하기 위하여 초기 인산염 농도에 따른 결과 및 반응시간에 따른 결과를 각각 등온 흡착모델 [Freundlich isotherm model(Eq. 2) 및 Langmuir isotherm model(Eq. 3)]과 동적 흡착모델(Pseudo-first-order model (Eq. 4) 및 Pseudo-second-order model(Eq. 5)]에 적용하였다.

$$q = K C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$q = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Eq. 3})$$

여기서  $q$ 와  $C_e$ 는 각각 흡착제 단위 g당 오염물질의 흡착량 및 평형상태에서 남아 있는 오염물질의 농도를 나타내며,  $K$ ,  $1/n$ ,  $a$  및  $b$ 는 각각 Freundlich 오염물질의 흡착능, 흡착강도, Langmuir 최대흡착능 및 결합세기를 나타낸다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 5})$$

여기서  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와  $t$  시간에서 흡착된 인산염의 양(mg/g)이며,  $k_1$ 은 유사일차반응속도상수(1/h),  $k_2$ 는 유사이차반응속도상수(g/mg h)이다.

### C-OS600의 인산염에 대한 흡착 메커니즘

C-OS600에 의한 인산염의 흡착 메커니즘을 평가하기 위한 시료는 500 mg/L의 인산염 용액과 0.25 g의 C-OS600을 포함한 폴리에틸렌 튜브를 24시간 교반한 후 여과 및 건조하여 준비하였다. 본 연구에서 인산염의 흡착이 되지 않는 C-OS600을 대조구로 사용하였으며, 인산염 흡착 전과 후의

C-OS600의 표면구조와 관능기의 변화를 SEM-EDS(Philips XL 30S FEG, Netherlands)와 FTIR(Spectrum Two, PerkinElmer, USA)을 이용하여 조사하였다.

## 결과 및 고찰

### 초기 인산염 농도에 따른 C-OS600의 흡착특성

초기 인산염 농도에 따른 P-OS와 C-OS600에 의한 인산염의 흡착은 Fig. 1A에 보는 바와 같다. P-OS에 의한 인산염의 흡착량은 비교적 낮은 인산염의 농도 (3.5-40 mg/L)에서는 인산염 농도가 증가함에 따라 증가하는 반면 40 mg/L의 이상의 인산염 농도에서는 인산염의 농도가 증가할지라도 흡착량은 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되었다. 이는 P-OS내에 인산염을 흡착할 수 있는 활성사이트가 인산염에 의해 쉽게 포화되어 진다는 것을 나타낸다[14]. 이와 같이 P-OS는 고농도의 인산염을 포함한 폐수처리에 사용하는 것은 제한적일 것으로 판단된다. 반면에 C-OS600의 경우 초기 인산염에 농도가 증가함에 따라 인에 대한 흡착량 또한 점진적으로 증가되었으며, 최종 1000 mg/L에서 C-OS600에 의해 흡착된 인산염의 양은 67.2 mg/g으로 P-OS(4.17 mg/g)에 비해 16배 정도 높았다. P-OS와 C-OS600에 의한 인산염의 흡착패턴은 모두 L형에 비교적 적합하였는데, 이는 흡착제에 의한 오염물질의 흡착특성은 흡착제 내외부에 존재하는 흡착활성사이트가 포화되게 되면 흡착량은 더 이상 증가되지 않고 일정하게 유지되게 된다. 하지만 본 연구결과와 같이 C-OS600에 의한 인산염의 흡착이 포화되지 않고 지속적으로 증가되는 현상은 침전과정을 포함한 흡착제에 혼이 나타나는 결과이며, 초기 농도를 조금 더 증가시키게 되면 흡착량은 더 이상 증가되지 않고 포화에 도달될 것으로 예측된다.

P-OS와 C-OS600에 의한 인산염의 흡착특성을 보다 명확히 제시하기 위하여 실제 흡착된 결과는 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착모델에 각각 적용하였으며(Fig. 1B 및 1C), 각 모델식으로부터 도출된 상수 및 결정계수는 Table 2에 요약되었다. 실제 P-OS와 C-OS600에 의한 인산염의 흡착결과는 Langmuir 등온흡착모델( $R^2=0.994-0.999$ ) 및 Freundlich 등온흡착모델( $R^2=0.948-0.977$ ) 모두에 잘 일치하였으며, Langmuir 등온흡착모델이 약간 높은 결정계수를 보였다. 일반적으로 흡착제에 의한 흡착이 Freundlich 등온흡착모델에 적합하다는 것은 불균질화된 활성사이트를 가진 흡착제 표면에 오염물질의 흡착이 축적되어 쌓이게 되는 대표적인 물리적인 흡착을 나타내는 반면에 Langmuir 등온흡착모델은 균질화된 활성사이트를 가진 흡착제 표면에 오염물질이 단분자 층으로 흡착되는 대표적인 화학적인 흡착을 나타낸다. 이상의 결과를 미루어 볼 때, P-OS와 C-OS600에 의한 인산염의 흡착은 화학적인 흡착에 의해 조절되어지는 것으로 판단된다[15,16]. Langmuir 등온흡착모델로부터 도출된 P-OS 및 C-OS600에 의한 인산염의 최대흡착용량은 각각 4.19 및 68.03 mg/g이었으며, 특히 C-OS600에 의한 인산염의 흡착량은 기존에 보고된 흡착제(blast furnace slag: 46.5 mg/g, peat

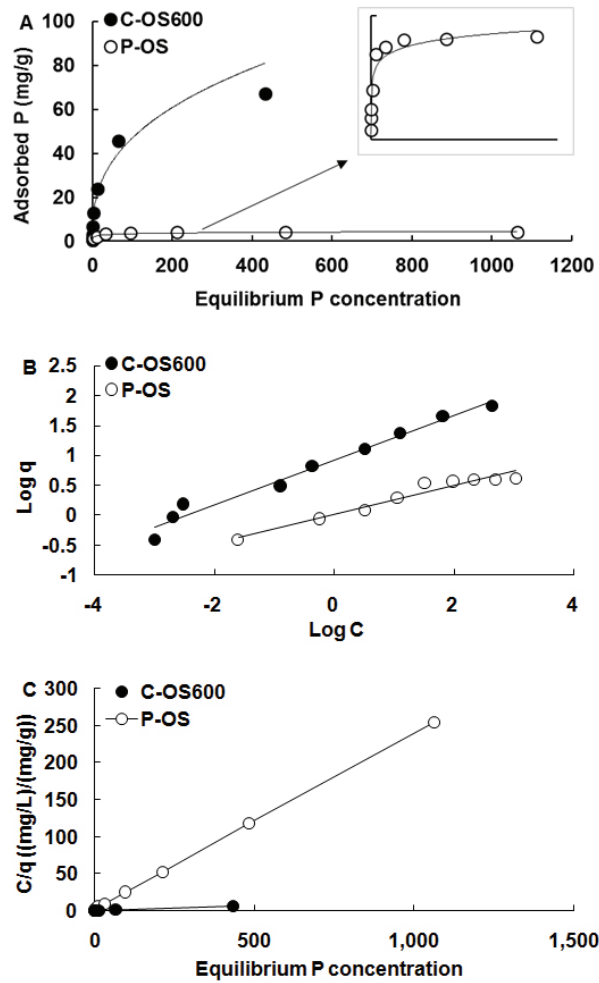


Fig. 1. Adsorption isotherm of phosphate by P-OS and C-OS600 [(A) Amount of phosphate adsorbed, (B) Freundlich isotherm model, and (C) Langmuir isotherm model, P-OS: Pure oyster shell, C-OS600: Calcined oyster shell,].

Table 2. The parameter estimates and coefficients of determination ( $R^2$ ) for fit of the isotherm equation to experimental data of phosphate adsorption by P-OS and C-OS600

Models	Parameters	P-OS	C-OS600
Freundlich	$K$	1.04	8.43
	$1/n$	0.240	0.373
	$R^2$	0.948	0.977
Langmuir	$a$ ( $mg\ g^{-1}$ )	4.19	68.03
	$b$ ( $L\ mg^{-1}$ )	0.139	0.111
	$R^2$	0.999	0.994

(P-OS: Pure oyster shell, C-OS600: Calcined oyster shell)

8.9 mg/g, fly ash: 5.5-42.6 mg/g, magnetic nanoparticle with Fe-Si-La: 27.8 mg/g 및 iron-zirconium modified activated carbon: 26.3 mg/g)에 비해 높았다[17-21]. P-OS의 인산염에 대한 최대 흡착용량은 선행연구 결과와 유사하였다[10]. 일반적으로 칼슘에 의한 인산염의 침전과정에서 pH는 중요한 요소로 작용하며, pH 8.5이상에서부터 칼슘/인산염 침전이 형성된다고 알려져 있다[19]. Table 1에 보듯

이 C-OS600는 P-OS에 비해 칼슘 함량이 높고 알칼리성을 띄기 때문에 C-OS600에 의한 인산염의 흡착이 P-OS에 비해 높았던 것으로 판단된다. 이상의 결과를 미루어 볼 때, 굴 폐각의 소성과정을 통해 제조된 C-OS600은 인산염이 포함된 폐수를 처리하기 위한 흡착제로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

### 초기 pH에 따른 인산염의 흡착특성

초기 pH에 따른 인산염의 흡착특성은 Fig. 2A에 나타나 있다. 초기 pH에서 C-OS600에 의한 인산염의 흡착량은 25.1 mg/g이었고, 초기 pH가 2에서 7로 증가함에 따라 흡착량은 증가하는 경향이 있었다. 하지만 초기 pH가 7이상에서부터 C-OS600에 의한 인산염의 흡착량은 점진적으로 감소하기 시작하여 pH10에서 흡착량은 26.7 mg/g이었다. 초기 pH에 따른 C-OS600에 의한 인산염의 흡착 후 최종 pH는 초기 pH 7까지 중성을 나타내는 반면에 초기 pH 7이상부터 약 알칼리성을 띄웠다. 특히 초기 pH 5에서부터 7까지 C-OS600에 의한 인산염의 흡착량이 높은 것은  $H_2PO_4^-$  및  $HPO_4^{2-}$  형태로 존재하는 인산염과 C-OS600에서 용해된  $Ca^{2+}$  사이의 침전반응에 의한 영향으로 알려져 있다[22]. 반면에 강알칼리에서 C-OS600에 의한 인산염의 흡착량이 감소하는 것은 인산염과 C-OS600을 구성하는 탄산칼슘과 밀접한 연관이 있다. 높은 pH에서 인산염은 대부분  $PO_4^{3-}$  형태로 존재하고 흡착제 표면 또한 음하전을 띄기 때문에 이들 사이에 정전기적 반발력에 의해 흡착량은 감소된 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 탄산칼슘이 주성분이 calcite( $pH_{zpc}=8.2$ ) 및 소성된 달팽이집( $pH_{zpc}=7.9$ )을 인산염 흡착제로 적용한 연구에서 또한 관찰되어졌다[23,24]. 비록 강산 및 강알칼리 조건에서 C-OS600에 의한 인산염의 흡착능이 약간 감소되기는 하였으나 여전히 25 mg/g의 높은 흡착량을 보였다. 이에 C-OS600은 비교적 광범위한 pH 영역을 가진 인산염 폐수에 폭 넓게 적용 가능할 것으로 판단된다.

### C-OS600의 주입량에 따른 인산염의 흡착특성

C-OS600의 주입량에 따른 인산염의 흡착특성은 C-OS600의 주입량을 1.25 g/L에서부터 40 g/L까지 조절하여 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 2B에서 보는 것과 같다. C-OS600의 주입량이 증가함에 따라 인산염의 제거효율은 증가되었으며, C-OS600의 주입량이 20 g/L에서는 인산염의 제거효율이 거의 100%에 도달되었다. 하지만 C-OS600 단위 g당 제거된 인산염의 양을 조사하였을 때, 인산염의 제거량은 C-OS600 주입량이 증가됨에 따라 감소하였다. 이와 같이 C-OS600의

주입량이 증가함에 따라 인산염을 흡착할 수 있는 활성사이트가 증가하기 때문에 전체 인산염의 제거효율은 증가하는 듯이 보이나 단위 g당 인산염의 제거량이 감소한다는 것은 주입된 모든 C-OS600내 인산염 흡착 활성사이트가 인의 흡착에 활용되지 못했다는 것을 알 수 있다[25,26]. 결과적으로, C-OS600를 이용하여 고농도의 인산염이 포함된 폐수를 처리하기 위해서는 폐수용량과 인산염의 농도를 고려하여 C-OS600주입량을 설정해야 할 것으로 판단된다.

### 반응시간에 따른 인산염의 흡착특성

반응시간에 따른 C-OS600의 인산염 흡착특성 결과는 Fig. 3에 나타내었다. C-OS600에 의한 인산염의 흡착은 반응시작과 동시에 급격히 증가하기 시작하여 반응 1시간에 거의 포화에 도달되었다. 비록 1시간 이후에도 C-OS600에 의한 인산염의 흡착량은 약간 증가하기는 하였으나 1시간일 때와 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았다. 특히 C-OS600에 의한 인산염의 흡착은 초기의 빠른 흡착과 후기의 느린 흡착으로 2단계로 구분되어져 나타났는데, 초기의 빠른 흡착은 C-OS600내 인을 흡착할 수 있는 활성사이트가 비어 있기 때문이며, 후기의 느린 흡착은 C-OS600내 흡착사이트가 포화되어 흡착이 거의 일어나지 않기 때문이다[27-29].

반응시간에 따른 C-OS600에 의한 인산염의 거동특성을 보다 명확하게 제시하기 위하여 Pseudo-first-order model과 Pseudo-second-order model에 실제 흡착량을 적용하였으며, 두 모델식으로부터 도출된 상수 및 결정계수는 Table 3에 요약되었다. 실제 C-OS600에 의한 인산염의 흡착량은 Pseudo-second-order model( $R^2=0.999$ )이 Pseudo-first-order model( $R^2=0.773$ )에 비해 더 잘 일치하였으며, 이는 C-OS600에 의한 인산염의 흡착속도가 화학적인 반응에 의해 조절되어진다는 것을 나타낸다[30]. 이와 같이 C-OS600를 이용하여 인산염이 포함된 폐수를 처리하기 위한 최적 반응시간은 1시간일 것으로 판단된다. 하지만 폐수의 용량, 인산염의 농도 및 C-OS600 주입량이 바뀐다면 최적 반응시간 또한 다시 설정해야 할 것이다.

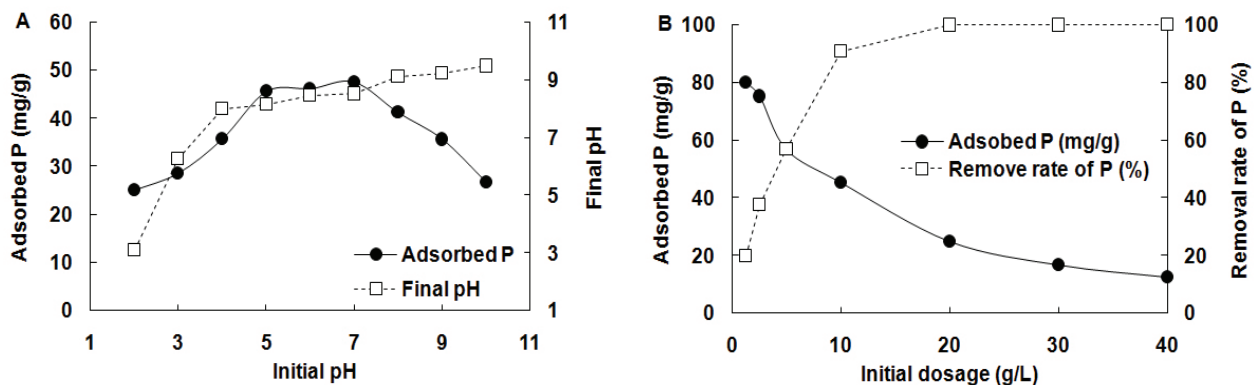


Fig. 2. Effect of initial pH (A) and C-OS600 dosage (B) on phosphate adsorption (C-OS600: Calcined oyster shell).

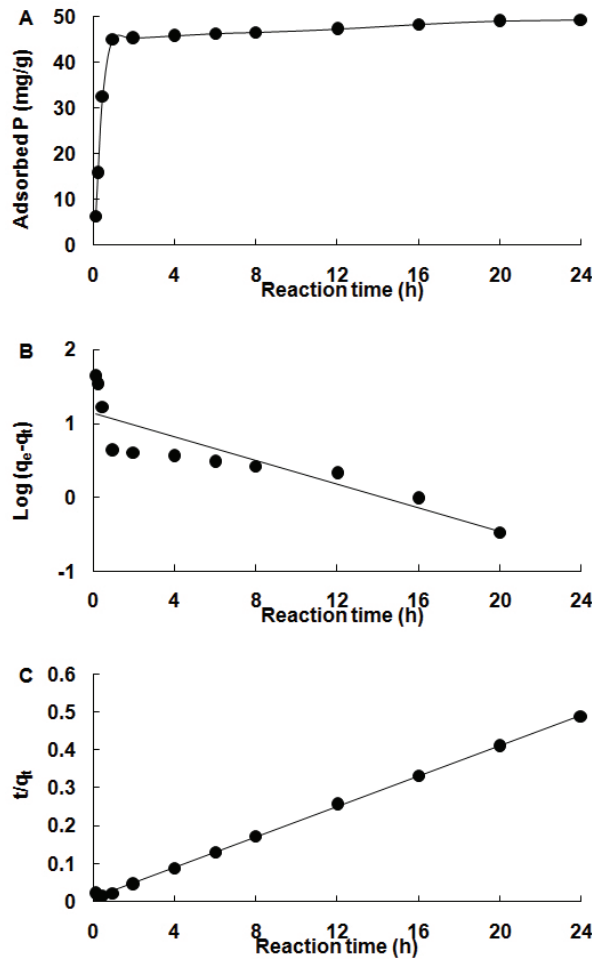


Fig. 3. Effects of contact time on phosphate adsorption by C-OS600 [(A) Adsorbed phosphate, (B) Pseudo-first-order model, and (C) Pseudo-second-order model, C-OS600: Calcined oyster shell, C-OS600 dose: 10 g/L, initial P concentration: 500 mg/L, Initial pH: 6].

Table 3. The parameter estimates and coefficients of determination ( $R^2$ ) for fit of the kinetic equation to experimental data of phosphate adsorption by C-OS600

Models	Parameters	C-OS600
Pseudo first order	$q_e$ ( $mg\ g^{-1}$ )	13.7
	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	0.185
	$R^2$	0.773
Pseudo second order	$q_e$ ( $mg\ g^{-1}$ )	49.8
	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ h^{-1}$ )	0.045
	$R^2$	0.999

(C-OS600: Calcined oyster shell)

**C-OS600에 의한 인산염의 흡착메커니즘**

인산염 흡착 전과 후 C-OS600의 SEM-EDS결과는 Fig. 4에 나타내었다. 인산염의 흡착전 C-OS600의 표면은 비교적 다공성 구조로 잘 정렬되어 있었으나 인산염의 흡착 후 C-OS600의 표면은 Ca-P와 같은 침전물의 부착으로 인하여 비정렬화되고 매우 거칠어져 보였다. EDS 분석결과 인산염 흡착전

C-OS600내에 인의 비율은 1.2%이었으나 인산염의 흡착 후에는 11.6%으로 거의 10배정도 인의 구성 비율이 증가되었다. 뿐만 아니라 인산염 흡착 후 C-OS600내에 탄소의 함량은 흡착 전에 비해 급격히 감소하였는데, 이는 C-OS600내에 탄산칼슘이 용해됨에 따라  $CO_2$ 로 방출되었기 때문이다.

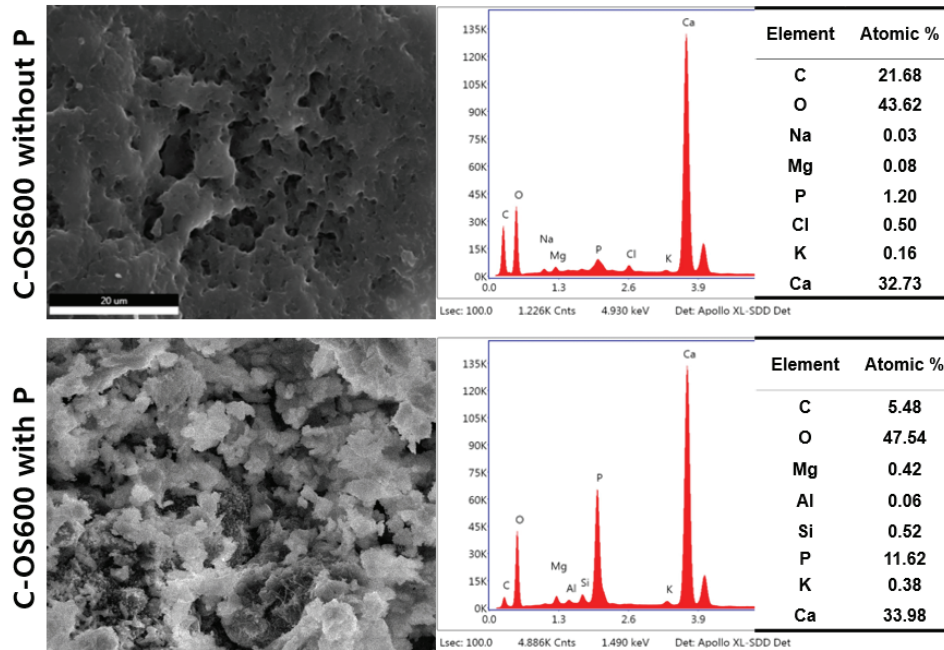


Fig. 4. Change of morphology and element composition in C-OS600 with and without phosphate(C-OS600: Calcined oyster shell, C-OS600 dose: 10 g/L, initial P concentration: 500 mg/L, Initial pH: 6).

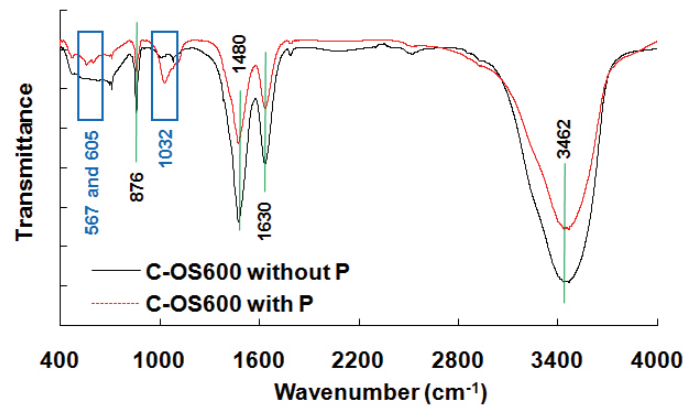


Fig. 5. Change of functional group in C-OS600 with and without phosphate(C-OS600: Calcined oyster shell, C-OS600 dose: 10 g/L, initial P concentration: 500 mg/L, Initial pH: 6).

Fig. 5는 인산염 흡착전 후 C-OS600의 관능기를 조사한 결과이다. 인산염 흡착 전 C-OS600내 876, 1480 및 1630  $\text{cm}^{-1}$  파장에서 나타난 peak들은 전형적인 탄산칼슘에 포함된  $\text{CO}_3^{2-}$ 를 나타내는데[31], 이들 peak들은 인산염의 흡착 후에 급격히 감소하였다. 반면에 인산염 흡착 후 C-OS600내 567 및 605  $\text{cm}^{-1}$  파장에서 새롭게 나타난 peak는 O-P-O와 밀접한 관련이 있으며 1032  $\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 peak는 P-O에 의한 영향 때문이다[8,32]. 이와 같이 SEM-EDS 및 FTIR 결과는 인산염 흡착 후 C-OS600내에 인산염이 강력하게 결합되어 있다는 것을 나타내었고, 이들은 대부분 표면 침전/흡착에 의해 일어난다는 것을 알 수 있었다.

결론적으로 굴패각의 소성과정을 통해 제조된 C-OS600은 인산염을 포함한 폐수 처리에 흡착제로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 하지만 C-OS600에 의한 인산염의 흡착은 초기 인산염 농도, pH, C-OS600 투여량 및 반응시간과 같은 환경변이에 큰 영향을 받으므로 C-OS600을 흡착제로 활용시 유입되는 폐수의 성상 및 유량에 대한 조사가 우선적으로 수행되어야 할 것이다.

#### Note

The authors declare no conflict of interest.

## Acknowledgment

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea Government (MSIT) (No.NRF-2019R1C1C1004572; NRF-2019R1A4A1029125).

## References

1. Awual MR (2019) Efficient phosphate removal from water for controlling eutrophication using novel composite adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 228, 1311-1319. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.325>.
2. Yun JJ, Kang SW, Park JH, Seo DC, Kim HW, Cho JS (2020) Assessment of seasonal variation in water quality in Daedong lake. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 39(3), 197-203. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2020.39.3.23>.
3. Yin Q, Ren H, Wang R, Zhao Z (2018) Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. *Science of The Total Environment*, 631-632, 895-903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.091>.
4. Huang Y, Lee X, Grattieri M, Yuan M, Cai R, Macazo FC, Minter SD (2020) Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122375. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122375>.
5. Jang JK, Jin YJ, Kang S, Kim T, Paek Y, Sung JH, Kim YH (2017) Simultaneous removal of organic pollutants, nitrogen, and phosphorus from livestock wastewater by microbubble-oxygen in a single reactor. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 39(11), 599-606. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2017.39.11.599>.
6. Nagoya S, Nakamichi S, Kawase Y (2019) Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by zero-valent iron: A novel kinetic model for electrostatic adsorption, surface complexation and precipitation of phosphate under oxic condition. *Separation and Purification Technology*, 218, 120-129. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.042>.
7. Gray HE, Powell T, Choi S, Smith DS, Parker WJ (2020) Organic phosphorus removal using an integrated advanced oxidation-ultrafiltration process. *Water Research*, 182, 115968. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115968>.
8. Park JH, Wang JJ, Xiao R, Zhou B, Delaune RD, Seo DC (2018) Effect of pyrolysis temperature on phosphate adsorption characteristics and mechanisms of crawfish char. *Journal of Colloid and Interface Science*, 525, 143-151. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.078>.
9. Huang YX, Liu MJ, Chen S, Jasmi II, Tang Y, Lin S (2019) Enhanced adsorption and slow release of phosphate by dolomite-alginate composite beads as potential fertilizer. *Water Environment Research*, 91, 797-804. <https://doi.org/10.1002/wer.1122>.
10. Seo DC, Cho JS, Lee HJ, Heo JS (2005) Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. *Water Research*, 39, 2445-2459. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.032>.
11. Kim SH, Kim HC, Park JH, Ryu SK, Kang SW, Cho JS, Seo DC (2018) Effect of phosphorus removal by oyster shell on longevity of constructed wetland. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 37(1), 66-72. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2018.37.1.08>.
12. Lee HS, Park DW, Woo DS (2009) A study on physicochemical and calcination processed characteristic of oyster shell. *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 10(12), 3971-3976. <https://doi.org/10.5762/KAIS.2009.10.12.3971>.
13. Inthapanya X, Wu S, Han Z, Zeng G, Wu M, Yang C (2019) Adsorptive removal of anionic dye using calcined oyster shells: isotherms, kinetic, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 5944-5954. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3980-0>.
14. Bardestani R, Roy C, Kaliaguine S (2019) The effect of biochar mild air oxidation on the optimization of lead(II) adsorption from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 240, 404-420. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.110>.
15. Khajavian M, Wood DA, Hallajani A, Majidian N (2019) Simultaneous biosorption of nickel and cadmium by the brown algae *Cystosera indica* characterized by isotherm and kinetic models. *Applied Biological Chemistry*, 62, 69. <https://doi.org/10.1186/s13765-019-0477-6>.
16. Alkurdi SSA, Al-Juboori RA, Bundschuh J, Bowtell L, Marchuk A (2021) Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124112>.
17. Chen J, Kong H, Wu D, Chen X, Zhang D, Sun Z (2007) Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition. *Journal*



- of Hazardous Materials, B139, 293-300.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.034>.
18. Lu SG, Bai SQ, Shan HD (2008) Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by blast furnace slag and steel furnace slag. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 9, 125-132.  
<https://doi.org/10.1631/jzus.A071272>.
  19. Xiong J, He Z, Mahmood Q, Liu D, Yang X, Islam E (2008) Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 211-215.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.103>.
  20. Lai L, Xie Q, Chi L, Gu W, Wu D (2016) Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 76-82.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.043>.
  21. Xiong W, Tong J, Yang Z, Zeng G, Zhou Y, Wang D, Song P, Xu R, Zhang C, Cheng M (2017) Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.024>.
  22. Blanco I, Molle P, Sáenz de Miera LE, Ansola G (2016) Basic oxygen furnace steel slag aggregates for phosphorus treatment. Evaluation of its potential use as a substrate in constructed wetland. *Water Research*, 89, 355-365.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.064>.
  23. Karageorgiou K, Paschelis M, Anastassakis GN (2007) Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 447-452.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.038>.
  24. Oladoja NA, Aliu YD (2009) Snail shell as coagulant aid in the alum precipitation of malachite green from aqua system. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1496-1502.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.114>.
  25. Park JH, Wang JJ, Kim SH, Cho JS, Kang SW, DeLaune RD, Seo DC (2017) Phosphate removal in constructed wetland with rapid cooled basic oxygen furnace slag. *Chemical Engineering Journal*, 327, 713-724.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.155>.
  26. Lee SL, Park JH, Kim SH, Kang SW, Cho JS, Jeon JR, Lee YB, Seo DC (2019) Sorption behavior of malachite green onto pristine lignin to evaluate the possibility as a dye adsorbent by lignin. *Applied Biological Chemistry*, 62, 37.  
<https://doi.org/10.1186/s13765-019-0444-2>.
  27. Li Q, Yue QY, Su Y, Gao BY, Fu L (2007) Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 370-380.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.024>.
  28. Lin L, Qiu W, Wang D, Huang Q, Song Z, Chau HW (2017) Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 514-521.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.063>.
  29. Bujdák J (2020) Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudo-second order mechanism. *Applied Clay Science*, 191, 105630.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105630>.
  30. Simonin JP (2016) On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
  31. Ruffolo SA, Comite V, La Russa MF, Belfiore CM, Barca D, Bonazza A, Crisci GM, Pezzino A, Sabbioni C (2015) An analysis of the black crusts from the Seville Cathedral: A challenge to deepen the understanding of the relationships among microstructure, microchemical features and pollution sources. *Science of The Total Environment*, 502, 157-166.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.023>.
  32. Nga NK, Giang LT, Huy TQ, Viet PH, Migliaresi C (2014) Surfactant-assisted size control hydroxyapatite nanorods for bone tissue engineering. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 116, 666-673.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.11.001>.