



Research Paper

Low-Concentration Phosphate Removal Using Microwave-Assisted Granular Activated Carbon Modified by Magnesium

Jae-Kyoung Kim¹ · Soon-Woo Kwon¹ · Johng-Hwa Ahn^{1,2†}

¹Department of Architectural, Civil and Environmental Engineering, Kangwon University, Republic of Korea

²Department of Integrated Energy and Infra System, Kangwon National University

(Received November 27, 2023; Revised December 19, 2023; Accepted December 20, 2023)

Objectives : In this study, we propose a new method for preparing magnesium-modified granular activated carbon (Mg-GAC) using microwave irradiation. The objective is to identify the optimal factors for efficiently removing low-concentration phosphate using the Mg-GAC.

Methods : We impregnated Mg on activated carbon and modified Mg-GAC using microwave irradiation. Experiments were conducted with modification parameters such as impregnation time (1-12 hours), impregnation solution concentration (0.5-3 M), and microwave irradiation time (0-20 minutes). Factors affecting phosphate removal were set as pH (2-10) and reaction time (0-240 minutes), and were applied to kinetic models and isothermal adsorption models.

Results and Discussion : After modification, particle distribution on the adsorbent's surface and 40-time increase in percent composition of Mg showed that Mg effectively coated to the GAC surface. At initial concentration of 2 mg P/L, the optimal modification conditions were 1-M Mg impregnation solution concentration, 2-hr impregnation time, and 10-min microwave irradiation time. The optimal experimental conditions for low phosphate removal efficiency were pH 4 and 180-min adsorption time. The difference of maximum removal efficiency between Mg-GAC (91.9%) and GAC (63.6%) was 28.3%. Mg-GAC is suitable for both Langmuir and Freundlich isotherm models, and the reaction kinetics followed a pseudo-second-order model. The microwave irradiation time for Mg-GAC preparation was 10 min, and the energy consumption was 0.55 kWh/g, which showed that microwave irradiation is one of promising methods for modification of GAC by metal.

Conclusion : The Mg-GAC modified by magnesium and microwave irradiation enhanced removal efficiency for low-concentration phosphate compared with GAC.

Keywords : Activated carbon, Adsorption, Low-concentration phosphate, Magnesium, Microwave

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

† Corresponding author

E-mail: johngghwa@kangwon.ac.kr

Tel: 033-250-6357

© 2024, Korean Society of Environmental Engineers



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

마이크로웨이를 이용한 마그네슘 개질 입상활성탄의 저농도 인산염 제거

김재경¹ · 권순우¹ · 안종화^{1,2*}

¹강원대학교 건축토목환경공학부

²강원대학교 에너지·인프라 융합학과

목적: 본 연구에서는 마이크로웨이를 이용하여 Mg 개질 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)(Mg-GAC)을 제조하는 새로운 방법을 제시하고, 개질 된 활성탄을 이용하여 저농도 인산염을 효율적으로 제거하기 위한 최적 인자를 제시하고자 한다.

방법: 활성탄에 Mg를 첨착하고 마이크로웨이를 이용하여 Mg-GAC를 제작하였다. 개질 인자로 함침 시간(1-12 시간), 함침 용액 농도(0.5-3 M), 마이크로웨이브 조사시간(0-20분)으로 실험을 진행하였다. 인산염 제거에 영향을 미치는 인자로 pH(2-10), 반응시간(0-240분)을 설정하였으며, 동역학모델과 등온흡착식에 적용하였다.

결과 및 토의: 개질 후 흡착제 표면에 입자가 많이 분포된 것을 관찰할 수 있었고, Mg의 조성비가 40배 증가한 것으로 보아 Mg이 GAC 표면에 잘 첨착된 것을 알 수 있다. 초기농도 2 mg P/L에서 최적의 개질 조건은 Mg 함침 용액농도 1 M, 함침 시간 2시간, 마이크로웨이브 조사시간 10분, 최적의 인산염 제거효율 실험조건은 pH 4, 반응시간 180분으로 나타났다. 최대 제거효율은 Mg-GAC 91.9%, GAC 63.6%로 28.3%의 차이를 보였다. Mg-GAC는 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식 모두 적합하고, 반응속도는 유사 2차 모델을 따른다. Mg-GAC 제조를 위한 마이크로웨이브 처리시간은 10분, 에너지소모량은 0.55 kWh/g로 문헌에 제시된 고온소성 방법에 비해 시간, 비용 등에서 상대적으로 우수하였다.

결론: 마그네슘과 마이크로웨이를 이용하여 개질한 Mg-GAC가 GAC보다 저농도 인산염 조건에서 제거효율이 향상되었다.

주제어: 마그네슘, 마이크로웨이브, 저농도 인산염, 활성탄, 흡착

1. 서론

인산염은 모든 생명체의 정상적인 기능을 위한 필수적인 원소이다.¹⁾ 하지만 수계에서 인산염의 농도가 과도하게 상승하게 되면 녹조의 성장을 촉진시키고 용존 산소를 감소시킨다. 이는 수생 생물에 악영향을 주는 것과 동시에 먹이사슬을 교란시키고 수질악화를 초래한다.²⁾ 인산염은 산업, 농업활동 및 하수 배출로 인해 수계에 축적되어 높은 농도에 도달할 수 있으므로 주요 오염물질로 간주한다.³⁾ 인산염으로 인한 문제는 수십 년 동안 전 세계적으로 환경적, 경제적 피해를 입혔으며, 전 세계적인 관심사이다.^{4,5)} 많은 국가에서 인산염 배출로 인한 피해를 줄이기 위해 배출기준을 강화하고 있고, 효과적으로 처리할 수 있는 방법을 필요로 하고 있다.⁶⁾

지금까지 물과 폐수에서 인산염을 제거하기 위해 주로 화학적 침전, 생물학적 처리, 물리적 흡착을 적용하여 왔다.⁷⁾ 하지

만 화학적 침전의 경우 낮은 수준의 인산염 농도 달성을 위해 금속염 응집제를 많이 사용하게 되고, 이는 과도한 슬러지와 높은 운영 비용을 발생시킨다.⁸⁾ 생물학적 고도수처리 방법은 인산염을 1 mg P/L까지 감소시키는데 효과적이지만, 장기간의 미생물 적응이 필요하며 저농도의 인산염에서는 낮은 제거 효율을 보인다.⁹⁾

흡착은 공유결합과 정전기적 상호작용을 통해 흡착제 표면에 물질이 흡착되는 기술이다.^{10,11)} 이는 저렴한 비용, 신속하고 효율적인 제거, 재사용 가능, 슬러지 발생 감소 등의 장점으로 인해 유망한 기술로 여겨지고 있다. 특히, 인산염 농도가 낮을 때는 흡착이 효과적인 방법으로 알려져 있다.^{12,13)}

이에 저농도 인산염에서 고성능 및 저비용 흡착제에 대한 연구가 필요하다.¹⁴⁾ 흡착제는 흡착 공정의 핵심 요소 중 하나이다. 이에 인산염 제거를 위한 활성탄(activated carbon), 제올라이트(zeolite), 다공성 실리카(hollow silica) 등과 같은 다양

한 유형의 흡착제를 연구하고 있다. 그 중 활성탄은 광범위한 오염물질 흡착특성과 넓은 비표면적을 가지고 있어 널리 사용하고 있다.¹⁵⁾ 그러나 활성탄은 일반적으로 음이온성 흡착질에 대해 낮은 흡착특성을 보인다.¹⁶⁾ 활성탄의 표면은 많은 수의 카르복실기와 페놀성 그룹으로 인해 음전하를 가지며, 이는 인산염의 실제 흡착용량을 제한한다.¹⁷⁾

인산염과 친화력이 좋은 금속을 활용하여 활성탄을 개질하는 다양한 연구가 이루어지고 있다. 예를 들면, Fe¹⁸⁾, La¹⁹⁾, Zr²⁰⁾ 등의 금속을 이용한 인산염 제거와 흡착특성에 관한 연구가 진행되고 있다. 금속 중 Mg은 지각에 2% 존재하는 알칼리 토금속이며, 이온반경이 작기 때문에 전하밀도가 높아 인산염과의 친화도가 높은 금속으로 관심을 받고 있다.²¹⁾ 특히 선행연구²²⁾에서는 Fe, Al, Mg 개질 바이오차를 이용하여 인산염 흡착능을 비교한 결과, Mg이 다른 금속보다 높은 흡착능을 나타냈다. 현재 활성탄, 바이오차 등과 같은 탄소 기반 흡착제에 Mg을 첨착하여 개질하려는 시도가 활발히 진행되고 있다.^{23,24)} 하지만 Mg 개질 흡착제 제조과정 중 고온소성 과정에서 많은 에너지와 시간이 필요하다는 문제점이 있다.^{25,26)} 반면 마이크로웨이브(microwave)는 물질 전체에 균일한 에너지 분포를 갖도록 조사하여 효율적인 내부 열 전달이 이루어진다.²⁷⁾ 마이크로웨이브 조사는 상대적으로 짧은 처리시간과 적은 에너지가 소모되기 때문에 고온 소성을 대신할 친환경적이고 간단한 개질 방법으로 주목받고 있다.^{28,29)} 특히, 소성 중에 활성탄의 내부기공이 파괴되는 것을 방지하고 마이크로웨이브 조사로 인해 활성탄 내부에 충분한 공간을 생성한다는 이점이 있다.³⁰⁾ 이와 같은 이점에도 불구하고, 마이크로웨이브를 이용하여 Mg 개질 활성탄을 제조하는 연구는 찾을 수 없었다.

본 연구는 저농도 인산염 제거를 위해 Mg 개질 활성탄을 이용하여 제거효율을 평가하고자 한다. 마이크로웨이브를 이용하여 활성탄 표면에 Mg 개질을 위한 최적의 함침 시간, Mg 함침 용액농도, 마이크로웨이브 조사시간 등의 개질 조건을 제시한다. 폐수 내 인산염을 제거하는데 pH와 반응시간은 중요인자로 작용하기 때문에 인산염 제거율 향상을 위한 최적값을 제시한다. 제조된 흡착제의 공정 설계, 운전 조건 등에 적

용이 용이하도록 등온흡착실험과 반응속도 모델에 적용하여 평가한다. 또한 마이크로웨이브 조사 시 단위 흡착제 질량 당 전력 소모량(kWh/g) 및 처리시간을 제시한다.

2. 연구 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서는 합성폐수 제작을 위한 흡착질로 KH₂PO₄(대정화금, 대한민국)를 사용하였고, 흡착제는 수처리용 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)(삼천리카보텍, 대한민국)을 사용하였다. GAC를 분쇄하고 표준체 20, 40 mesh로 체거름하여 0.425-0.85 mm의 GAC를 분리하였다. 증류수를 이용하여 GAC를 3회 세척하고 105℃ 건조 오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 데시케이터(VUVOH-520SA, AS ONE, 일본)에 보관하였다. 0.5-3 M의 Mg 함침 용액을 만들기 위하여 MgCl₂·6H₂O(대정화금, 대한민국)를 이용하였다. Mg 함침 용액 150 mL에 GAC 10 g을 삼각 플라스크에 넣은 후 진탕배양기(VS-8480, 비전과학, 대한민국)를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 이후, 활성탄을 분리하여 증류수 3회 세척 및 무수 에틸 알코올(Ethyl alcohol, 99.5%, 대정화금, 대한민국)로 1회 세척하고 건조 오븐에서 3시간 동안 건조한 뒤 데시케이터에서 상온까지 냉각시켰다. 건조된 Mg 첨착 활성탄 1 g을 20 mL의 증류수와 함께 테프론 셀(teflon cell)에 넣고 microwave accelerated reaction system 5(CEM corporation, 미국)에서 조사강도 400 W, 설정온도 200℃, 최대압력 300 psi, 조사시간 0-20분의 조건으로 대기 분위기(air atmosphere)에서 처리하였다(Fig. 1). 처리된 흡착제는 증류수로 세척하고 건조하였고, 완료된 마그네슘 개질 활성탄을 Mg-GAC라 명명하였다.

2.2. 흡착 실험 방법

증류수에 KH₂PO₄를 첨가하여 2 mg P/L의 합성폐수를 제조하였고 HCl(35-37 wt%, 대정화금)과 NaOH(99%, 대정화금) 0.1-1 M을 사용하여 pH를 4로 조절하였다. 100 mL 삼각 플라스크에 합성폐수 50 mL, 흡착제 3 g/L을 주입하고 진탕배양

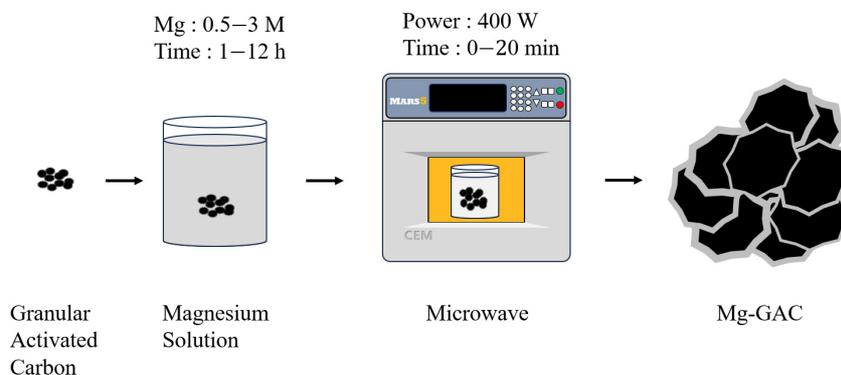


Fig. 1. Schematic representation for modification method to prepare Mg-GAC using microwave.

기를 이용하여 온도 25℃, 교반속도 180 rpm 조건에서 180분 동안 반응시켰다. 반응 후 유리섬유여과지(glass fiber filter, GF/C)로 흡착제를 분리하여 자외선/가시선 분광광도계(UV-VIS spectrophotometer, Libra S60, Biochrom, UK)로 흡광도를 측정하였고, Standard Method의 Ascorbic Acid Method를 이용하여 인산염 농도로 정량화하였다.³¹⁾ 흡착능과 제거효율은 식 1, 2를 통해 구할 수 있다.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$E_p = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100(\%) \quad (2)$$

이때, C_i 는 인산염 초기농도(mg/L), C_e 는 인산염 유출농도(mg/L), m 은 건조 흡착제 주입량(g/L), q_e 는 흡착능(mg/g), E_p 는 인산염 제거효율(%)을 의미한다. 함침 농도와 시간, 마이크로웨이브 조사시간 등의 최적 개질 조건을 도출한 후, 인산염 제거를 위한 최적 pH, 반응시간, 등온흡착식 등을 제시하는 순서로 실험을 진행하였고, 실험별 최적 조건을 이후 실험의 인자로 사용하였다.

2.2.1. pH

pH는 흡착 반응에서 제거율을 결정하는 가장 중요한 인자 중 하나이다. pH변화에 따라 인산염은 H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} 등의 형태로 나타난다.³²⁾ 많은 금속 개질 활성탄 연구에서 침착 금속의 종류와 개질 방법에 따라 흡착제 성능 향상을 위한 최적 pH가 다르게 나타났다.^{33,34)} 흡착제 종류에 따라 표면 전하를 결정하는 pH of point zero charge(pH_{pzc})의 차이가 발생하고 pH가 pH_{pzc} 보다 낮을 때 표면 전하가 양전하로 하전되어 음이온성 물질의 화학적 흡착에 유리하다.³⁵⁾ 본 실험에서는 초기 pH가 흡착에 미치는 영향을 평가하기 위해 pH를 2부터 10까지 조절하여 Mg-GAC와 GAC의 pH별 실험을 진행하였다.

2.2.2. 반응속도

공정설계와 모델링 제어에 중요한 역할을 하는 반응속도를 분석하기 위하여 다양한 동역학 모델이 제시되었다.³⁶⁾ 동역학 분석을 통해 흡착제의 거동과 흡착 제어 메커니즘을 연구하고 흡착제와 흡착질의 반응속도를 알 수 있다. Mg-GAC와 GAC의 인산염 흡착 반응속도를 평가하기 위해 반응시간을 15-240분으로 다르게 하여 인산염 제거효율을 측정하였다. 시간별로 반응이 완료된 시료는 흡착제와 분리하여 밀봉하여 보관하고 모든 실험을 종료한 이후 동시에 인산염 농도를 측정하였고, 동역학모델에 적용하여 반응속도를 평가하였다.

2.2.3. 등온흡착실험

등온흡착실험은 일정한 온도에서 흡착평형에 도달했을 때

흡착질의 초기농도, 흡착제 주입량 변화에 따른 최대 흡착량의 관계를 비교하는 실험이다. 초기농도에 따른 흡착제 주입량의 조절로 유출농도를 관리하여 효과적이고 경제적인 흡착 공정을 달성할 수 있다. 본 실험에서는 0.5-10 mg P/L 저농도 구간에서 Mg-GAC와 GAC의 최대 흡착능을 조사하고, 등온흡착모델에 대입하여 생성된 등온흡착식의 인자 비교를 통해 흡착제의 성능을 비교하였다.

2.3. 흡착제 특성

흡착제 표면의 화학적 조성과 개질 전·후 표면변화를 분석하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi S-4800, 일본)과 에너지 분산형 X선 분광기(energy dispersive X-Ray spectrometer, EDS, Hitachi S-4800, 일본)를 이용하였다. 비표면적 분석기(6890GC, Quantachrome, 오스트리아)를 이용하여 77.3 K에서 흡착제 표면에 질소가스를 흡착시키고 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 Brunauer, Emmett, Teller에 의해 개발된 수식으로 비표면적(S_{BET})을 계산하였다.³⁷⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질 조건

함침 용액 농도 별 인산염 제거효율은 1 M의 Mg 함침 용액에서 가장 높았으며(87.5%), 0.5 M에서 53.6%, 2 M에서 59.7%, 3 M에서 25.8%로 나타났다(Fig. 2(a)). 0.5 M 이하에서 인산염 제거효율 감소는 Mg 입자가 GAC의 미세 공극을 차단하여 감소한 것으로 추정된다. 1 M 이상에서 인산염 제거효율 감소는 Mg 입자가 큰 결정 형태로 존재하여 표면에 침착되고 표면 공극을 차단하여 감소된 것으로 추정된다. 즉, Mg 농도에 따라 입자 크기의 차이가 발생하고, 공극 내 침투 깊이 차이로 침착 위치의 차이가 발생하여 1 M에서 가장 적합한 형태로 나타난 것으로 생각한다.²⁵⁾ 인산염 제거효율은 함침 시간 1시간에서 제거효율이 59.6%로 낮았으나 2시간에서 제거효율이 85.2%로 증가하였으며, 2시간 이상에서는 크게 변화하지 않았다(Fig. 2(b)). 마이크로웨이브를 조사하지 않은 Mg-GAC에서 인산염 제거효율은 56.0%로 GAC(63%)보다 낮았으나 마이크로웨이브 조사시간이 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 경향을 보였다(Fig. 2(c)). 조사시간 8분에서 설정 온도 200℃에 도달하였으며, 10분이상(83.8-89.6%)에서는 6% 이내로 성능이 크게 증가하지 않았고, 조사시간 14분에서 최대 제거효율(89.6%)이 나타났다.

3.2. pH

인산염 제거효율은 Mg-GAC와 GAC 모두 pH 4에서 가장 높았으며, pH 4를 기준으로 pH가 감소하거나 증가함에 따라 제거효율이 감소하였다(Fig. 3(a)). pH가 4에서 10으로 증가할

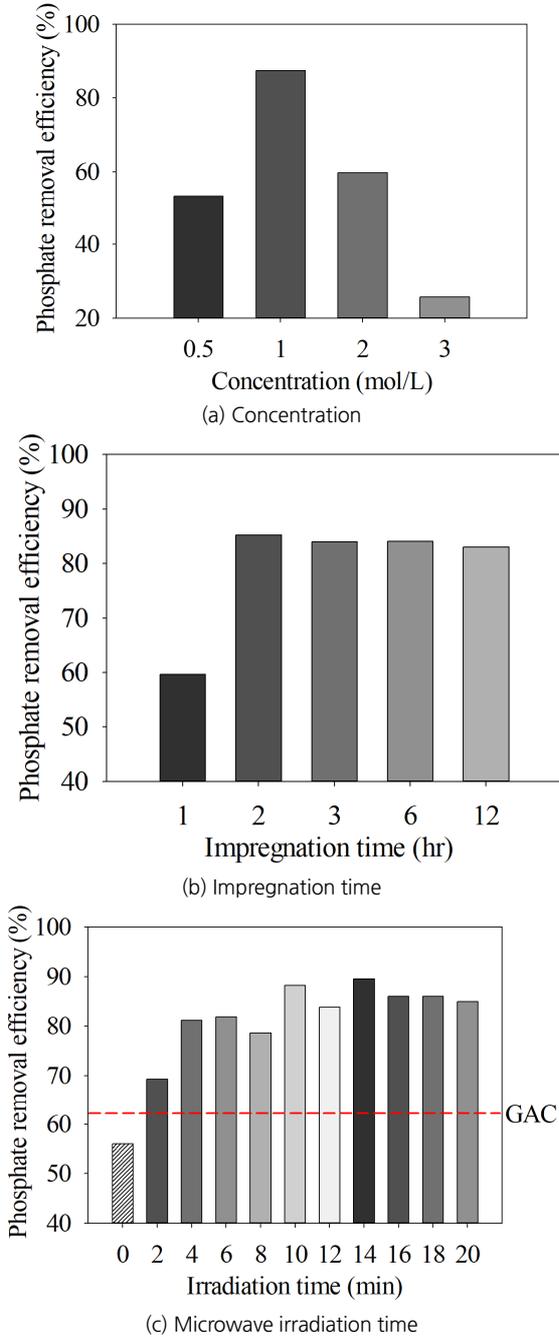


Fig. 2. Phosphate removal efficiency of Mg-GAC according to (a) concentration, (b) impregnation time, and (c) microwave irradiation time.

때 인산염 제거효율은 Mg-GAC의 경우 90.0%에서 33.9%로 감소하였고, GAC의 경우 62.1%에서 29.0%로 감소하였다. pH가 pH_{pzc} 이하로 감소함에 따라 표면이 양전하로 하전되고 흡착 경쟁 작용이 발생하는 OH⁻이온이 감소하기 때문에 제거율이 증가하는 것으로 추정된다.^{35,38} Mg-GAC와 GAC의 pH에 따른 제거효율 차이는 pH 2-3에서 5.5-10.0%, pH 4-6에서 27.9-29.5%, pH 7-10에서 4.9-11.7%로 나타났다. pH 4-6에서는 인산염 종이 H₂PO₄⁻로 다른 종보다 화학적 결합에너지가

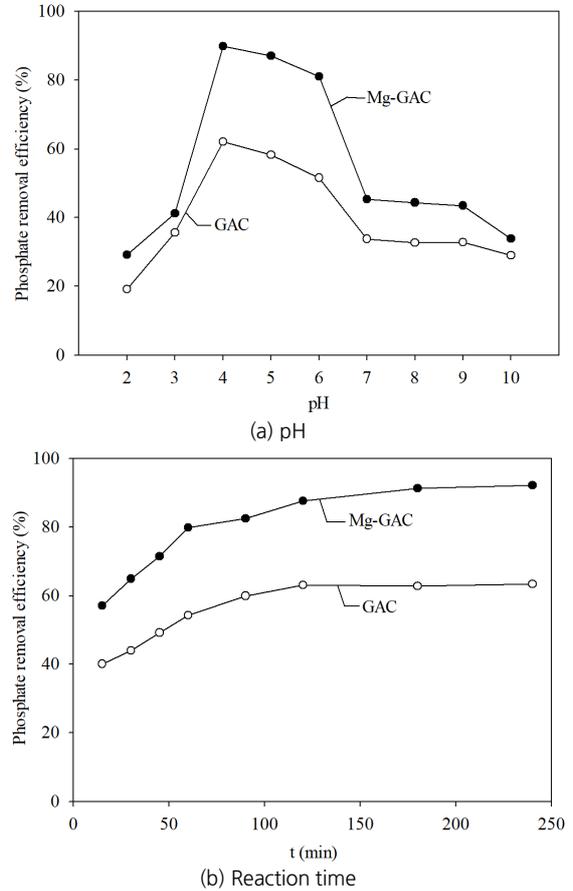


Fig. 3. Phosphate removal efficiency of Mg-GAC and GAC according to (a) pH and (b) reaction time.

작으므로 흡착 반응이 더 활발하게 이루어져 차이가 가장 큰 것으로 보인다.³⁹ pH 2-3에서는 흡착제 종류에 관계없이 제거효율이 급격히 감소하였다. 이는 3이하의 낮은 pH에서는 흡착에 유리한 H₂PO₄⁻가 전기적 중성을 나타내는 H₃PO₄로 환원되어 흡착제와의 정전기적 인력이 약해지고 흡착 반응이 감소하기 때문이다.³⁹

3.3. 반응속도

인산염 제거효율은 반응시간 15분에서 Mg-GAC는 57.1%, GAC는 40.1%, 240분에서 Mg-GAC는 91.9%, GAC는 63.6%로 모든 반응시간에서 Mg-GAC가 우수하였다(**Fig. 3(b)**). 흡착제 간의 효율 차이는 15분에서 17.0%, 240분에서 28.3%로 반응시간이 길어질수록 그 차이가 증가하였다. 반응시간이 180분에서 240분까지 1시간 증가하였음에도 제거효율 차이는 Mg-GAC 0.5%, GAC 0.7%로, 그 증가는 1%이내로 크지 않아 180분에서 흡착평형에 도달한다고 가정하였다. 이때, 흡착평형량($q_{e,exp}$)은 Mg-GAC의 경우 0.609 mg/g, GAC의 경우 0.419 mg/g이다.

Mg-GAC와 GAC의 반응속도를 분석하기 위해 유사 1차 반응속도 모델(pseudo-first-order model)⁴⁰ 과 유사 2차 반응속

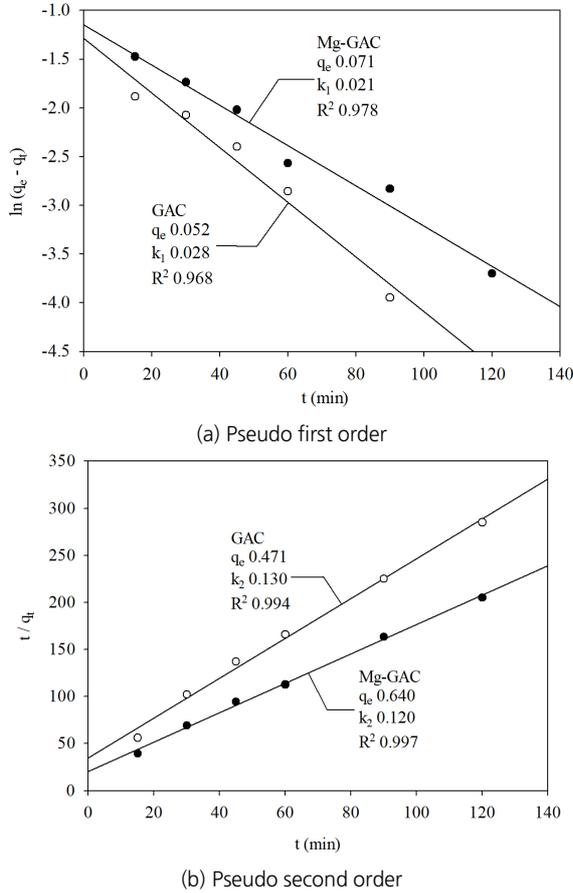


Fig. 4. (a) Pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order linear kinetic models of Mg-GAC and GAC.

도 모델(pseudo-second-order model)⁴¹⁾을 일반적으로 사용되는 식에 적용하여 비교하였다.⁴²⁾ 유사 1차 반응속도 모델 식 3은 직선형의 식 4로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{e,cal} - q_t) \quad (3)$$

$$\log (q_{e,cal} - q_t) = -k_1 t + \log (q_{e,cal}) \quad (4)$$

여기서, k_1 는 유사 1차 속도상수(min^{-1}), q_t 는 반응시간 t 에서 흡착제 주입량 당 인산염 흡착량(mg/g), $q_{e,cal}$ 는 평형상태에서 흡착제 주입량 당 인산염 흡착량(mg/g), t 는 반응시간(min)을 나타낸다. k_1 은 Mg-GAC 0.021 min^{-1} , GAC 0.028 min^{-1} 로 나타났다. $q_{e,cal}$ 는 Mg-GAC 0.071 mg/g , GAC 0.052 mg/g 이고, R^2 는 Mg-GAC 0.978 , GAC 0.968 로 나타났다(Fig. 4(a)).

유사 2차 반응속도 모델 식 5는 직선형의 식 6으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{e,cal} - q_t)^2 \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_{e,cal}} t + \frac{1}{k_2 q_{e,cal}^2} \quad (6)$$

여기서, k_2 는 유사 2차 속도상수($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)를 나타낸다. k_2 는 Mg-GAC $0.120 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$, GAC $0.130 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ 이고, $q_{e,cal}$ 는 Mg-GAC 0.640 mg/g , GAC 0.471 mg/g 으로 나타났다. 이때 R^2 는 Mg-GAC 0.997 , GAC 0.994 이다(Fig. 4(b)). 두 흡착제 모두 유사 2차식에서 R^2 값이 유사 1차식보다 높게 나왔으며 이는 인산염 흡착에 유사 2차 모델이 더 적합하다는 것을 의미한다. 유사 1차식에서 반응속도식에 의해 계산된 $q_{e,cal}$ 와 실험 결과에 따른 $q_{e,exp}$ 의 차이는 GAC 0.36 mg/g , Mg-GAC 0.54 mg/g 인 반면에, 유사 2차식은 GAC 0.05 mg/g , Mg-GAC 0.03 mg/g 로, R^2 와 마찬가지로 유사 2차식이 더 적합함을 알 수 있다. 시간 경과에 따른 흡착질 농도 감소는 흡착속도 감소를 수반하는 회분식 반응에서 유사 2차 모델이 더 적합하다는 선행 연구와 유사하다.⁴³⁾ 대부분의 선행 연구에서 금속 개질 활성탄의 인산염 흡착 실험에서도 유사 2차 모델이 적합한 것으로 나타났다.^{44,45)}

3.4. 등온흡착실험

일반적으로 사용하는 Langmuir와 Freundlich 등온흡착모델에 적용하여 도출된 인자를 비교하였다. Langmuir 등온흡착식은 흡착제에 의한 가스의 흡착량을 나타내기 위해 처음 연구되었으며 흡착질 분자간의 상호작용이 발생하지 않고 흡착자리가 균일하게 단분자층 흡착이 이루어진다고 가정한다.⁴⁶⁾ 식 7은 Langmuir 등온흡착식으로 직선형의 식 8로 나타낼 수 있다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (8)$$

여기서, q_m 은 Langmuir 단분자층 최대 흡착량(mg P/g), K_L 은 Langmuir 상수로 흡착제와 흡착질의 친화도를 나타낸다. q_m 은 Mg-GAC 1.37 mg/g , GAC 1.12 mg/g 이고, K_L 은 Mg-GAC 5.87 , GAC 0.61 로 나타났다. 이때 R^2 는 Mg-GAC 0.995 , GAC 0.948 이다(Table 1, Fig. 5(a)). Mg-GAC가 GAC보다 q_m 은 1.22배, K_L 은 9.60배 높게 나타났다. 농도 증가에 따라서 흡착능이 증가하는 결과를 보였으며, $C_e > 0$ 에서 두 선형식이 교차하지 않고 Mg-GAC의 등온흡착식 기울기가 GAC보다 작으므로 모든 농도에서 Mg-GAC가 GAC보다 우수한 흡착 성능을 가지는 것을 의미한다(Fig. 5(a)). 흡착 적합성을 판단하는 다른 지표인 R_L 은 무차원 상수이며 식 9로 나타낼 수 있다.⁴⁷⁾

Table 1. Value of parameters by Langmuir and Freundlich linear isothermal models of Mg-GAC and GAC.

Literature	Coated metal	C _i (mg P/L)	Langmuir			Freundlich		
			K _L	q _m (mg/g)	R ²	K _F	1/n	R ²
Shi et al. (2011) ⁴⁹⁾	Fe	200-1,000	0.068	98.39	0.999	4.66	0.353	0.990
Hwang et al. (2015) ¹⁶⁾	Fe/Al	10-50	0.48	4.43	0.994	1.80	0.256	0.898
	Mg		0.03	91.10	0.910	6.18	0.492	0.970
Zheng et al. (2020) ²²⁾	Al	15-1,000	9.91	21.70	0.900	14.02	0.103	0.960
	Fe		11.64	11.00	0.870	7.20	0.109	0.940
This study	Mg	0.5-10	5.87	1.37	0.995	0.91	0.248	0.995
	.a)		0.61	1.12	0.948	0.36	0.482	0.996

^{a)}Virgin granular activated carbon

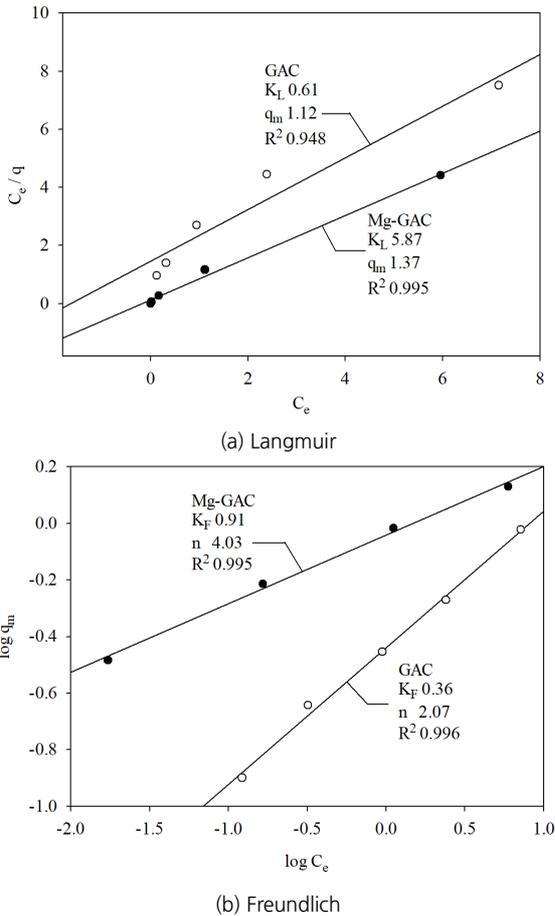


Fig. 5. (a) Langmuir and (b) Freundlich linear isothermal adsorption models of Mg-GAC and GAC.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_i} \quad (9)$$

$R_L = 0$ 은 K_L 이 매우 클 때 발생하므로 흡착 강도가 강한 비가역적 흡착을 의미한다. $0 < R_L < 1$ 에서는 K_L 과 C_i 가 양수이므로 정상적인 흡착반응에서 발견된다. 이때, K_L 과 R_L 은 반비례 관계로 R_L 이 낮은 흡착제가 더 적합한 흡착제인 것을 의미한다. $R_L = 1$ 은 $K_L = 0$ 에서 발생하며 모든 흡착 과정이 오직 농도만을 인자로 갖는 것을 의미하고 이것을 선형 흡착

이라고 한다.⁴⁸⁾ $R_L > 1$ 에서는 K_L 이 음수이고 탈착 반응에서 발생하며 흡착제로 사용이 부적합함을 의미한다. R_L 은 C_i 가 0.5-10 mg P/L에서 Mg-GAC 0.02-0.25, GAC 0.14-0.77로 두 흡착제는 모두 사용하기 적합하지만, Mg-GAC가 더 효과적인 것을 알 수 있다.

Fe로 개질된 활성탄을 사용하여 인 제거를 연구한 선행연구에서 q_m 은 98.39 mg/g로 본 연구에서 사용한 Mg-GAC(1.37 mg/g)보다 높았다(Table 1).⁴⁹⁾ 이는 선행연구에서의 초기 인산염 농도가 200-1,000 mg P/L로 본 연구(0.5-10 mg P/L)와 20-2,000배로 차이가 크기 때문에 q_m 의 차이가 발생한 것으로 보인다. 반면에 K_L 은 선행연구⁴⁹⁾에서 0.068로 Mg-GAC(5.87)보다 낮았다. 이는 상호작용의 세기가 강하기 때문에 K_L 은 Mg-GAC가 더 높은 것으로 추정된다. Al/Fe로 복합 개질된 활성탄을 사용한 다른 논문에서 10-50 mg P/L, 흡착제 직경 0.15-0.2 mm로 실험했을 때 q_m 은 4.43, K_L 은 0.48로, 위 고찰과 유사하게 설명할 수 있다.¹⁶⁾ Fe, Al, Mg 등의 금속별로 개질된 바이오차의 제거효율을 비교한 선행연구에서는 Mg이 Al, Fe 보다 인산염 흡착에 효과적이었다.²²⁾

Freundlich 등온흡착식은 Langmuir의 가정과 유사하지만 다분자층 흡착이 이루어지고 표면에 흡착이 진행됨에 따라 미분 흡착열이 지속적으로 감소하는 것을 다르게 가정한다.⁵⁰⁾ 식 10은 Freundlich 등온흡착식으로 양변에 로그를 취하여 직선형의 식 11로 나타낼 수 있다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log K_F \quad (11)$$

여기서, n 은 Freundlich 민감도 상수로 2보다 크면 저농도 흡착에서 적합함을 나타내고, K_F 는 Freundlich 용량계수를 나타낸다. n 은 Mg-GAC 4.03, GAC 2.07이고, K_F 는 Mg-GAC 0.91, GAC 0.36으로 나타났다. 이 때 R^2 는 Mg-GAC 0.995, GAC 0.996이다(Table 1, Fig. 5(b)). Mg-GAC가 GAC보다 n

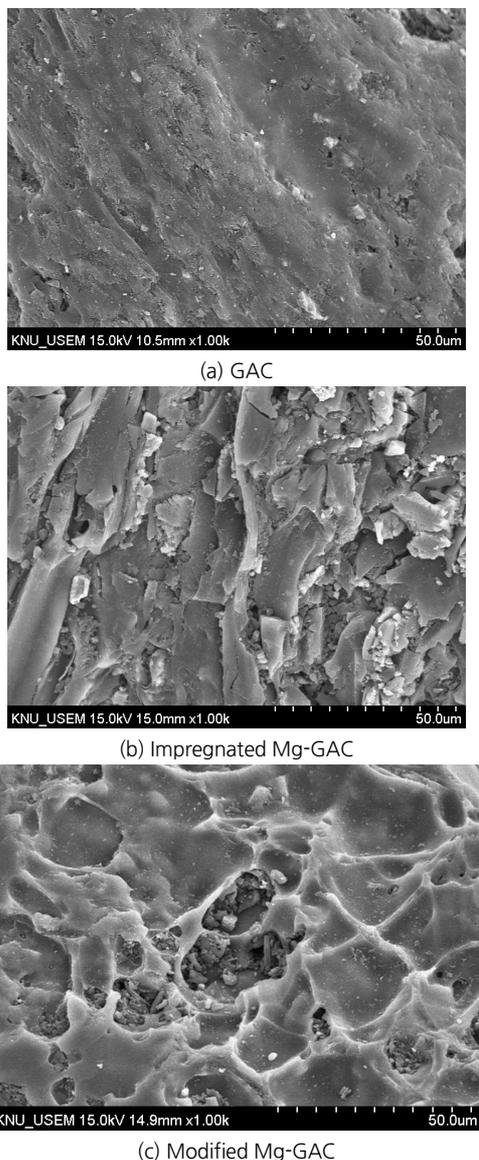


Fig. 6. Adsorbent image of (a) GAC, (b) impregnated Mg-GAC, and (c) modified Mg-GAC.

은 1.95배, K_F 은 2.58배 높게 나타났다. Fe로 개질한 활성탄의 선행연구⁴⁹⁾에서 K_F 는 4.66, n 은 2.83으로 K_F 는 Mg-GAC(0.91)보다 높았으나, n 은 Mg-GAC(4.03)가 더 높은 결과를 나타냈다. Freundlich식과 Langmuir식의 R^2 가 동일하게 나타나 Mg-GAC는 본 실험의 조건에서 두 모델 모두 적합하다고 할 수 있다. 또한, 인산염 농도가 증가함에 따라 q_e 는 증가하지만, 인산염 제거효율은 2 mg/L에서 91.7%, 1 mg P/L에서 98.3%,

Table 2. Elemental analysis of Mg-GAC and GAC.

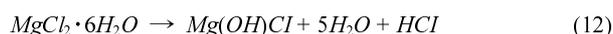
	Elements(wt%)				
	C	N	O	Mg	P
GAC	85.45	1.03	12.95	0.07	0.61
Mg-GAC	87.96	ND ^{a)}	9.71	2.80	0.29

^{a)}Not detected

0.5 mg P/L에서 99.9% 제거되었다. 이는 낮은 인산염 농도에서 흡착법이 효과적임을 알 수 있다.

3.5. Mg-GAC의 특성

SEM을 통해 GAC와 마이크로웨이브 조사 전·후 Mg-GAC가 모두 불균일한 다공성 구조인 것을 확인하였다(Fig. 6). 마이크로웨이브 조사 전 Mg-GAC(Fig. 6(b)) 표면에서 GAC(Fig. 6(a)) 표면과 비교하여 더 많은 입자가 관찰되었으며, 이는 Mg 결정의 형태로 추정된다.⁵¹⁾ 마이크로웨이브 조사 후 Mg-GAC 표면(Fig. 6(c))에서는 입방형 입자들이 뭉쳐 있는 형태로 나타났는데, 이는 $MgCl_2$ 가 마이크로웨이브로 인한 고온 조건하에 MgO 결정으로 전환된 것으로 추정된다(식 12, 13).⁵²⁾



생성된 MgO는 수중의 H^+ 와 반응하여 $MgOH^+$ 를 형성하고, 리간드 교환(식 14, 15)과 정전기적 인력(식 16)으로 인산염과 반응한다.



EDS를 이용하여 흡착제 표면의 화학적 조성(C, O, Mg, N, P)을 분석한 결과, C와 O가 주요 원소이고, Mg 조성비는 함침 후 40배 증가하였다(Table 2). 이는 함침을 통해 활성탄 표면에 Mg이 성공적으로 침착되었음을 보여주고, 고온소성으로 활성탄 표면에 Mg을 개질했던 이전 연구²⁵⁾에 비해 마이크로웨이브를 사용한 본 연구에서 Mg 함량이 약 1.5배 더 높은 것으로 나타났다. S_{BET} 는 Mg-GAC 1,036 m^2/g , GAC 1,048 m^2/g 로 개질 후 약 1.1% 감소하였음에도, 인산염과 Mg의 정전기적 상호작용 향상으로 인산염 흡착능이 증가한 것으로 보인다.¹⁵⁾ 고온소성을 사용하여 Fe로 개질한 활성탄은 S_{BET} 가 35.7% 감소했으나⁴⁹⁾, 마이크로웨이브로 개질한 Mg-GAC는 Mg 입자가 미세 공극을 막지 않아 S_{BET} 가 크게 감소하지 않은 것으로 추정된다. S_{BET} 의 감소는 흡착속도와 용량의 감소를 수반하지만, 본 마이크로웨이브 개질 방법은 S_{BET} 를 유지하며 마그네슘을 이용하여 흡착속도와 용량을 증가시켰다.

3.6. 소모 전력량

금속 개질 흡착제 제조과정에서 마이크로웨이브 조사와 고온소성에 따른 단위 흡착제 당 전력소모량(kWh/g)은 제조비

Table 3. Comparison of the power consumption between calcination and microwave irradiation.

Literature	Metal	Process	Adsorbent (g)	Time (min)	Power (W)	Power consumption/adsorbent mass (kWh/g)
Hwang et al. (2015) ¹⁶⁾	Al/Fe	Calcination	10	240	5,000 ³⁵⁾	2
Zhai et al. (2019) ⁵⁴⁾	Ti/Mg/Zn	Calcination	10	120		1
Jung et al. (2017) ⁵³⁾	MgFe ₂	Calcination	5	60	3,200	0.6
This study	Mg	Microwave	1	10	3,300	0.55

용을 비교하는데 사용할 수 있다.²⁹⁾ 한 선행연구⁵³⁾에서 고온 소성을 이용하여 Mg/Fe 개질 바이오차를 제조하기 위하여 흡착제 5 g, 처리시간 1시간, 소비전력 3,200 W를 적용하였다 (Table 3). 다른 연구⁵⁴⁾에서는 고온소성을 이용한 Ti/Mg/Zn 복합 개질 바이오차를 제조하기 위하여 흡착제 10 g, 처리시간 2시간을 사용하였다. 또 다른 연구⁴⁹⁾에서는 고온소성을 이용하여 Al/Fe 복합 개질 활성탄을 제조하기 위해 흡착제 10 g, 처리시간 4시간을 사용하였다. 두 논문^{49,54)}은 소비전력이 제시되지 않아 문헌연구논문(review article)³³⁾에서 제시한 소비전력 5,000-10,000 W에서 5,000 W를 적용하였다. 마이크로웨이브를 이용하여 Mg-GAC를 제조한 본 연구는 흡착제 1 g, 처리시간 10분, 소비전력 3,300 W를 적용하였다. 그 결과, 고온소성 과정은 마이크로웨이브 조사보다 단위 흡착제 당 소모된 전력량 0.09-1.45 kWh/g, 처리시간 50-230분 더 많이 소모하는 것으로 나타났다. 이는 Mg 개질 흡착제 제조과정에서 마이크로웨이브를 사용하는 것이 고온소성을 사용하는 것보다 상대적으로 비용, 시간 등의 측면에서 효율적이라고 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Mg을 활성탄 표면에 함침한 후 마이크로웨이브 조사를 통해 활성탄을 성공적으로 개질하였다. Mg 개질 조건과 pH, 반응시간 등의 실험조건은 저농도 인산염 흡착특성에 영향을 미쳤다. 인산염 제거효율을 증가시키기 위한 최적의 개질 조건은 Mg 함침 용액농도 1 M, 함침 시간 2시간, 마이크로웨이브 조사시간 10분, 실험조건은 pH 4, 반응시간 180분으로 나타났다. 모든 반응시간동안 Mg-GAC의 제거율이 GAC보다 우수하였다. 반응속도 모델은 유사 2차 모델에 적합한 것으로 나타났다. Mg-GAC의 흡착과정은 Langmuir, Freundlich 모델 모두 적합하였다. 마이크로웨이브를 이용한 활성탄 개질 방법이 처리시간, 소모 전력량 등에서 기존 방법보다 상대적으로 우수하였다. 따라서 본 연구는 저농도 인산염 처리를 위해 마이크로웨이브를 이용한 새로운 Mg 개질 활성탄 제조 방법을 제시한 것에 의의가 있다.

Acknowledgement

본 과제(결과물)는 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신

사업(2022RIS-005)과 2023년도 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원에서 시행한 창의융합형 공학인재 양성지원사업의 결과입니다. 이에 감사드립니다.

References

1. D. Zhao, J. P. Chen, Application of zirconium/PVA modified flat-Sheet PVDF membrane for removal of phosphate from aqueous solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55(24), 6835-6844 (2016).
2. S. Mustafa, M. I. Zaman, S. Khan, Temperature effect on the mechanism of phosphate anions sorption by MnO₂, *Chem. Eng. J.*, 141, 51-57(2008).
3. P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, N. S. Bolan, Removal and recovery of phosphate from water using sorption, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 44(8), 847-907(2014).
4. S. W. Nixon, Coastal marine eutrophication: a definition, social causes and future concerns, *Ophelia*, 41(1), 199-219(1995).
5. W. K. Dodds, W. W. Bouska, J. L. Eitzmann, T. J. Pilger, K. L. Pitts, A. J. Riley, J. T. Schloesser, D. J. Thornbrugh, Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages, *Environ. Sci. Technol.*, 43(1), 12-19(2009).
6. X. Ju, J. Hou, Y. Tang, Y. Sun, S. Zheng, Z. Xu, ZrO₂ nanoparticles confined in CMK-3 as highly effective sorbent for phosphate adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, 230, 188-195(2016).
7. H. Bacelo, A. M. A. Pintor, S. C. R. Santos, R. A. R. Boaventura, C. M. S. Botelho, Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water, *Chem. Eng. J.*, 381, 122566(2020).
8. B. Wu, J. Wan, Y. Zhang, B. Pan, I. M. C. Lo, Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, 54(1), 50-66(2020).
9. S. S. Choi, H. M. Lee, J. H. Ha, D. G. Kang, C. S. Kim, J. H. Seo, H. J. Cha, Biological removal of phosphate at low concentrations using recombinant escherichia coli expressing phosphate-binding protein in periplasmic space, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 171(5), 1170-1177(2013).
10. J. Lalley, C. S. Han, X. Li, D. D. Dionysiou, M. N. Nadagouda, Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests, *Chem. Eng. J.*, 284, 1386-1396(2016).
11. X. Luo, X. Wang, S. Bao, X. Liu, W. Zhang, T. Fang, Adsorption of phosphate in water using one-step synthesized zirconium-loaded reduced graphene oxide, *Sci. Rep.*, 6,

- 39108(2016).
12. Z. Wang, E. Nie, J. Li, M. Yang, Y. Zhao, X. Luo, Z. Zheng, Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19(7), 2908-17(2011).
 13. K. M. Kim, D. J. Kim, T. Y. Kim, B. G. Kim, D. H. Ko, J. S. Lee, Y. J. Han, J. C. Jung, H. B. Na, Synthesis of mesoporous lanthanum hydroxide with enhanced adsorption performance for phosphate removal, *RSC Adv.*, 9(27), 15257-15264(2019).
 14. P. S. Kumar, L. Korving, M. C. M. V. Loosdrecht, G. J. Witkamp, Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: research gaps and economic analysis, *Water Research X*, 4(1), 100029(2019).
 15. I. W. Almanassra, V. Kochkodan, G. Mckay, M. A. Atieh, T. A. Ansari, Review of phosphate removal from water by carbonaceous sorbents, *J. Environ. Manage.*, 287, 112245(2021).
 16. M. J. Hwang, Y. S. Lee, W. T. Lee, Phosphate adsorption on metal-impregnated activated carbon, *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, 37(11), 642 - 648(2015).
 17. M. Du, Y. Zhang, Z. Wang, M. Lv, Q. Xu, Z. Chen, Q. Wen, A. Li, La-doped activated carbon as high-efficiency phosphorus adsorbent: DFT exploration of the adsorption mechanism, *Sep. Purif. Technol.*, 298, 121585(2022).
 18. J. C. A. Braun, C. E. Borba, Ma. Godinho, D. Perondi, J. M. Schontag, B. M. Wenzel, Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description, *Chem. Eng. J.*, 361, 751-763(2019).
 19. R. Nazarian, R. J. Desch, S. W. Thiel, Kinetics and equilibrium adsorption of phosphate on lanthanum oxide supported on activated carbon, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 624, 126813(2021).
 20. W. Xiong, J. Tong, Z. Yang, G. Zeng, Y. Zhou, D. Wang, P. Song, R. Xu, Ch. Zhang, M. Cheng, Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: performance and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.*, 493, 17-23(2017).
 21. M. Silva, J. Baltrusaitis, A review of phosphate adsorption on Mg-containing materials: kinetics, equilibrium, and mechanistic insights, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 6, 3178-3194(2020).
 22. Y. Zheng, A. R. Zimmerman, B. Gao, Comparative investigation of characteristics and phosphate removal by engineered biochars with different loadings of magnesium, aluminum, or iron, *Sci. Total Environ.*, 747, 141277(2020).
 23. G. Cai, Z. L. Ye, Concentration-dependent adsorption behaviors and mechanisms for ammonium and phosphate removal by optimized Mg-impregnated biochar, *J. Clean. Prod.*, 349, 131453(2022).
 24. A. Omar, M. S. Manzar, M. Zubair, I. Anil, N. D. Muazu, A. Qureshi, Magnetic Mg-Fe/LDH intercalated activated carbon composites for nitrate and phosphate removal from wastewater: insight into behavior and mechanisms, *Nanomaterials*, 10(7), 1361(2020).
 25. K. Wang, J. Zhao, H. Li, X. Zhang, H. Shi, Removal of cadmium (II) from aqueous solution by granular activated carbon supported magnesium hydroxide, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 61, 287-291(2016).
 26. L. Wang, Z. Chen, H. Wen, Z. Cai, C. He, Z. Wang, W. Yan, Microwave assisted modification of activated carbons by organic acid ammoniums activation for enhanced adsorption of acid red 18, *Powder Technol.*, 323, 230-237(2018).
 27. M. Ghasemi, M. Z. Khosroshahy, A. B. Abbasabadi, N. Ghasemi, H. Javadian, M. Fattahi, Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni(II) in aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Powder Technol.*, 274, 362-371(2015).
 28. J. Kazmierczak-Razna, P. Nowicki, R. Pietrzak, The use of microwave radiation for obtaining activated carbons enriched in nitrogen, *Powder Technol.*, 273, 71-75(2015).
 29. T. M. Alslabi, I. Abustan, M. A. Ahmad, A. A. Foul, Comparison of activated carbon prepared from olive stones by microwave and conventional heating for iron (II), lead (II), and copper (II) removal from synthetic wastewater, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 33(4), 1074-1085(2013).
 30. Z. Liu, X. Zhou, F. Wu, Z. Liu, Microwave-assisted preparation of activated carbon modified by zinc chloride as a packing material for column separation of saccharides, *J. Am. Chem. Soc.*, 5(17), 10106-10114(2020).
 31. APHA. Standard method for the examination of water & wastewater, 24th ed, American Public Health Association, Washington D. C., USA(2018).
 32. J. Liu, J. Jiang, A. Aihemaiti, Y. Meng, M. Yang, Y. Xu, Y. Gao, Q. Zou, X. Chen, Removal of phosphate from aqueous solution using MgO-modified magnetic biochar derived from anaerobic digestion residue, *J. Environ.*, 250, 109438(2019).
 33. A. Li, W. Ge, L. Liu, G. Qiu, Preparation, adsorption performance and mechanism of MgO-loaded biochar in wastewater treatment: a review, *Environ. Res.*, 212, 113341(2022).
 34. P. Zhang, M. He, S. Huo, F. Li, K. Li, Recent progress in metal-based composites toward adsorptive removal of phosphate: Mechanisms, behaviors, and prospects, *Chem. Eng. J.*, 446, 137081(2022).
 35. G. O. El-Sayed, M. M. Yehia, A. A. Asaad, Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid, *Water Resour. Ind.*, 7-8, 66-75(2014).
 36. Y. Xie, L. Hou, Q. Yang, D. Jiang, Adsorptive thermodynamic properties and kinetics of trans-1,2-cyclohexandiol onto AB-8 resin, *Chin. J. Chem. Eng.*, 20(2), 277-283(2012).
 37. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2), 309-319(1938).
 38. G. Horányi, P. Joó, Some peculiarities in the specific adsorption of phosphate ions on hematite and γ -Al₂O₃ as reflected by radiotracer studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 247(1), 12-17(2002).
 39. C. V. Luengo, M. A. Volpe, M. J. Avena, High sorption of

- phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: kinetics and equilibrium, *J. Environ. Chem.*, 5(5), 4656-4662(2017).
40. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *J. Colloid Interface Sci.*, 2(1), 1435-1536(1907).
 41. G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.*, 18(12), 1501-1507(1984).
 42. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34(5), 451-465(1999).
 43. M. Kostoglou, T. D. Karapantsios, Why is the linearized form of pseudo-second order adsorption kinetic model so successful in fitting batch adsorption experimental data?, *J. Colloid Interface Sci.*, 6(4), 55(2022).
 44. Y. K. Recepoglu, A. Y. Goren, Y. Orooji, A. Khataee, Carbonaceous materials for removal and recovery of phosphate species: limitations, successes and future improvement, *Chemosphere*, 287, 132177(2022).
 45. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, 172-184(2014).
 46. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361-1403(1918).
 47. N. Ayawei, A. N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *J. Chem.*, 2017, 1-11(2017)
 48. K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 5(2), 212-223(1966).
 49. Z. L. Shi, F. M. Liu, S. H. Yao, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Mater.*, 26(4), 299-306(2011).
 50. H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie.*, 57(1), 385-470(1907).
 51. X. Qi, H. Yin, M. Zhu, X. Yu, P. Shao, Z. Dang, MgO-loaded nitrogen and phosphorus self-doped biochar: high-efficient adsorption of aquatic Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ and its remediation efficiency on heavy metal contaminated soil, *Chemosphere*, 294, 133733(2022).
 52. Q. Huang, G. Lu, J. Wang, J. Yu, Thermal decomposition mechanisms of MgCl₂·6H₂O and MgCl₂·H₂O, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 91(1), 159-164(2011).
 53. K. W. Jung, S. J. Lee, Y. J. Lee, Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe₂O₄)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions, *Bioresour. Technol.*, 245, 751-759(2017).
 54. S. Zhai, M. Li, D. Wang, L. Zhang, Y. Yang, S. Fu, In situ loading metal oxide particles on bio-chars: reusable materials for efficient removal of methylene blue from wastewater, *J. Clean. Prod.*, 220, 460-474(2019).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Authors and Contribution Statement

Jae-Kyoung Kim

Department of Environment Engineering, Kangwon National University, Undergraduate Course, ORCID[®] 0009-0008-2926-4639: Data curation, Data analysis, Methodology, Visualization, Writing - original draft, Writing - review and editing

Soon-Woo Kwon

Department of Environment Engineering, Kangwon National University, Undergraduate Course, ORCID[®] 0009-0006-9201-8217: Data curation, Data analysis, Methodology, Visualization, Writing - original draft, Writing - review and editing.

Johng-Hwa Ahn

Department of Integrated Energy and Infra System, Kangwon National University, Professor, ORCID[®] : 0000-0001-5745-5338, Data analysis, Methodology, Writing - review and editing, Funding acquisition, Project administration, Supervision, Validation.