

화학적 응집공정에서 요인배치 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구

조일형 · 이내현* · 장순웅** · 안상우*** · 윤영한*** · 조경덕†

서울대학교 보건환경연구소

* (주) 전략 환경사업부

** 경기대학교 환경공학과

*** 한국건설기술연구원 국토환경부

Analysis of Removal Characteristics and Optimization of Livestock Wastewater using a Factorial Design in the Coagulation Process

Il-Hyoung Cho · Nae-Hyun Lee* · Soon-Woong Chang** · Sang-Woo An*** · Young-Han Yoon*** · Kyung-Duk Zoh†

Institute of Health & Environment, School of Public Health, Seoul National University

**Department of Environmental Division, Strategy Engineering Corporation*

***Department of Environmental Engineering, Kyonggi University*

****Environment Research Department, Korea Institute of Construction Technology*

(Received 21 November 2006, Accepted 18 December 2006)

Abstract

The experimental design and response surface methodologies haven been applied to the investigation of the chemical coagulation of livestock wastewater. The chemical coagulation reactions were mathematically described as a function of parameters raping mixing (rpm) of chemical coagulation (X_1), slow mixing (rpm) of chemical coagulation (X_2), $FeCl_3$ concentration (mg/L) (X_3) and pH (X_4) being modeled by use of the central composite design. Empirical models were developed to describe relationship between the experimental variables and response. Statistical analysis indicates that three factors (X_1 : raping mixing (rpm), X_2 : slow mixing (rpm), X_3 : $FeCl_3$ concentration (mg/L) on the linear term (main effect), slow mixing (rpm) (X_2^2) on the non-linear term (quadratic), and two factors (X_1 - X_3 , X_2 - X_3) on the non-linear term (cross-product) had significant effects, respectively. The estimated ridge of maximum responses and optimal conditions for CODcr using canonical analysis was 87.44% (X_1 : 229 rpm, X_2 : 51 rpm, X_3 : 877 mg/L, X_4 : 4.3). To confirm this optimum condition, three additional experiments were performed and the mean CODcr removal (%) and concentration (mg/L) with a standard deviation of $87 \pm 1.2\%$ (576 ± 34 ppm) were obtained.

keywords : Chemical coagulation, Experimental design, $FeCl_3$, pH, Raping mixing, Response surface, Slow mixing

1. 서론

축산폐수는 발생량 기준으로 총 폐수발생량의 0.9%에 불과하나, 부하량 기준으로는 15.1%에 해당되어 발생량에 비해 오염 부하량이 매우 큰 고농도 유기성 폐수로 분류되고, 또한 질소 및 인의 함유율이 매우 높아 미처리된 상태로 방류될 경우 하천의 수질악화와 호소의 부영양화를 초래할 수 있다(이 등, 2006).

고농도의 유기물을 함유하고 있는 축산폐수는 대부분 생물학적 처리공정을 통해 처리되고 있다. 하지만 생물학적 처리수내에는 폐수내에 초기부터 존재하였거나 생물학적 처리를 거치면서 난분해성(non-biodegradable 또는 inert) 유기물이 발생되어 축산폐수를 방류수 기준 이하로 처리하는

데 있어 장애요인으로 작용될 수 있다(Artan et al., 1989; Chudoba, 1985; Orhon et al., 1989; 박 등, 2005).

일반적으로 산업 폐수의 화학적 응집처리에는 PAC(Polymer Aluminium Chloride), $FeCl_3$ 등이 주로 사용되고 있으며 이들은 초기 응집제 투입량, 초기 pH, 1단계 급속교반 및 2단계 완속교반(침전) 등으로 실험을 수행하고 있다. 그러나 대부분 연구는 주로 일정량 응집제 투입량, pH 조절 등은 실험자 주관적 판단아래 실험이 수행됨에 따라 램덤화, 반복, 블록화 등 실험설계의 객관성, 정확성 및 오차항에 대한 해석에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 또한 이런 연구들은 한 변수(요인:factor)를 고정하여 몇 가지 수준(level)에 따라 수행되기 때문에 정확한 조건에서 반응값에 대한 최적화를 찾기란 극히 힘들 뿐만 아니라 과연 어떤 조건들이 반응값에 가장 영향을 미치고 이들 요인들 사이에 효과분석을 해석하고 정량화시키기란 불가능하다(조

† To whom correspondence should be addressed.
zohkd@snu.ac.kr

등, 2003; 성, 1988; Box et al., 1987).

최근에 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 Model의 최적조건에 대한 규명과 증회귀식을 도출하는데 반응표면분석(Response Surface Analysis)의 기법이 기계분야, 식품 및 화학분야에서는 종종 도입되어 제품의 품질관리 및 제조공정의 최적화와 신제품 개발시 예측 및 적용하기 위한 연구(Kincl et al., 2005; 광, 2005)가 이루어지고 있다. 국내 환경 분야에서는 실험설계에 의한 연구는 조등(2003, 2006)이 반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건 최적화 연구를 제시하였고, 국외의 경우 염색폐수, 화학공정에 의해 배출되는 폐수, 폐놀함유 폐수 및 지하수 처리수 등 분야에서 오존산화(Muthukumara et al., 2004), 광촉매 산화(Florence et al., 1997), 펜톤산화(Benatti et al., 2006) 등 적용하여 처리조건 최적화를 제시하였다. 그러나 실제폐수를 대상으로 전처리 단계에서 화학적 방법 중 1단계 응집제에 의한 응집침전 공정의 처리효과를 평가 및 분석하기 위한 실험설계를 접근한 논문은 국내·외적으로 거의 없는 실정이다.

본 연구는 화학적 응집공정을 이용한 축산폐수의 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 통계학적 해석, 모델식 구축 및 반응조건 최적화를 구현하는 데 목적을 두고 실험계획법 중 중심합성설계법(Central composite design)을 적용하여 실험을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험장치 및 방법

(1) 대상시료

본 연구에서 사용된 축산폐수는 생물학적 공법으로 운전되고 있는 경기도 평택 Y 축산폐수처리장의 유량 균등조에서 11곳을 채취하였으며 분석한 결과, 축산폐수의 성질은 Table 1에 제시하였다.

Table 1. Characteristics of livestock wastewater (unit : mg/L except for pH)

Item	N	Mean	Std. d	Min	Max
pH	11	7.3	0.30	6.9	7.8
SS	11	4707	986	3223	6624
BOD ₅	11	1070	238	657	1526
CODMn	11	1389	308	902	1988
CODcr	11	4544	1064	2825	6563
T-N	11	299	70	186	432
T-P	11	252	59	157	365

(2) 실험 및 분석방법

본 실험은 응집·침전 공정을 위하여 1 L 비이커에 축산원수를 각각 1 L 담아 놓고 응집제를 단계별로 주입한 후 Jar-test를 이용하여 급속교반 및 완속교반 그리고 침전 공정을 거친 후 상등수를 샘플링하여 분석하였다. 본 유입수는 초기 축산폐수의 농도의 균일하게 유지하기 위하여 실내온도 18°C이하에서 24시간 동안 혼합 교반 후 20 L 용

기에 4°C이하로 보관하였으며 실험을 수행할 때마다 사용하였다. 본 연구에서 최대한 시료의 균질성과 부패를 막기 위하여 실험분석을 제외한 실험운용은 3일이 소요되었다. 또한 실험 후 시료는 즉시 분석을 수행하였고 부득이 한 경우 시료를 4°C이하로 냉장 보관하여 분석하였다. 본 연구에서 사용된 응집제는 염화철염(FeCl₃ · 4H₂O, Sigma: 98%)을 사용하였고, pH 조절은 1N NaOH(Sigma, 99%)와 1N H₂SO₄(Duksan, 95%)를 사용하였다. 본 연구의 실험은 아래 Table 2에 따라 실험을 수행하였다.

Table 2. Operation condition of the coagulation process (환경부, 1998; APHA, 1998)

Item	Analytical methods
pH	pH meter (Orion)
SS	Korean standard method (Dried at 105°C)
BOD ₅	Korean standard method (Dried at 105°C)
CODMn	Korean standard method (Dried at 105°C)
CODcr	Standard method (K ₂ Cr ₂ O ₇ closed reflux)
T-N	Standard method (Dried at 105°C)
T-P	Standard method (Stannous chloride method)

3. 실험계획법

3.1. 반응표면설계를 이용한 근사모델

실험의 목적을 달성하기 위해서는 실험을 실시하기 이전에 실험에 대한 충분한 계획이 없이는 소기의 목적을 달성할 수 없다. 실험계획법(design of experiments)이란 실험에 대한 계획 방법을 의미하는 것으로, 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험을 어떻게 행하고 데이터를 어떻게 취하며, 어떠한 통계적 방법으로 데이터를 분석하여 실험구 수에서 최대의 정보를 얻을 수 있는가를 계획하는 것이라고 정의할 수 있다. 실험계획법중 반응표면분석(response surface analysis)은 분산분석이나 특히 요인배치 실험 등을 통하여 최적조건을 찾았을 때, 최적 조건 주위에서 입력변수 x_1, \dots, x_n 가 결과 y 값과 어떤 관계식을 갖고 있는지 분석해 주는 방법으로 Fig. 1처럼 수많은 통제가능하거나 통제 불가능한 요인들에 의해 최적의 반응조건을 찾는데 사용되고

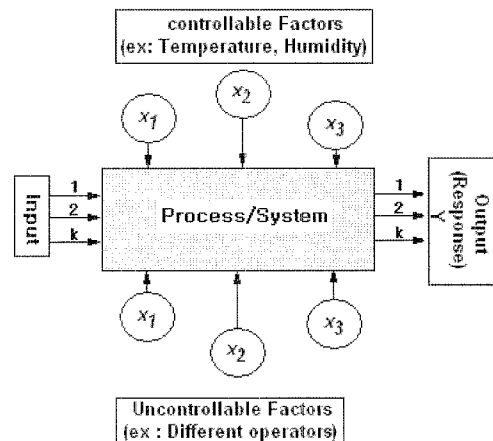


Fig. 1. The schematic of Black Box process model.

반응변수에 곡률이 존재할 때 반응표면설계를 이용한다 (Box et al., 1987).

반응표면설계는 반응변수와 두 개 이상의 요인들간의 관계를 파악하는데 사용된다. 독립변수 x_1, \dots, x_n 와 종속변수 y 간의 미지의 함수를 f 로 나타내면, $y=f(x)$ 로 나타낼 수 있다. 미지 함수를 반응함수라 한다. 반응함수는 실제 3차 이상의 고차함수일 수도 있지만 고차함수를 정확히 찾아내는 것은 매우 어려우며 현실에서 적용하기가 복잡하여 실용성이 적다. 반응함수는 일반적으로 k 개의 독립변수에 대한 중회귀모형(multiple regression model)으로, 차수는 1차 내지 2차로 가정하여 풀고 1차 내지 2차인 경우가 현실에 적용하기가 쉽고 재현실험에서 잘 맞는다.

초기의 주어진 독립변수들을 선형변환(Linear transformation)시켜서 새로운 독립변수 x_1, \dots, x_k 를 정의하고, 실험자가 생각하는 흥미영역(region of interest)의 한 가운데 중심을 잡아 $x' = (0, \dots, 0)$ 으로 놓는다. 대체로 x_i 값들은 -1에서 +1 사이에 위치하도록 한다. 반응함수를 1차 회귀모형(first order regression model)으로 가정하면 다음 식 (1)과 같이 표현된다.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + b_k x_k \quad (1)$$

실험자가 입력변수에 따라 출력변수들이 1차식으로 표현될 수 있을 경우 사용되고 만약 반응함수가 선형이 아니라 곡선 형태인 경우 2차 회귀모형을 사용하여 요인이 x_1, x_2, x_3, x_4 인 4요인 2차 모델인 경우를 수식으로 표현하면 다음 식 (2)와 같다.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{44} x_4^2 + \epsilon \quad (2)$$

Y : the response for given levels of the main effects $x_1, x_2, x_3,$ and x_4

β_0 : The constant β_0 is the response of Y when both main effects are 0

x_1, x_2, x_3, x_4 : main effects

$x_i x_j$: $x_i x_j$ term is included to account for a possible interaction effect between x_i and x_j .

x_i^2 : x_i^2 term is included to account for a possible interaction effect between x_i and x_i .

ϵ : experimental error

또한 독립변수를 부호화시킨 변수들은 x_1, x_2, \dots, x_k 는 다음 식 (3) ~ (4)에 의해서 원래상태의 부호화시키지 않은 값으로 생성되는데 여기서, X_{0i} 는 보통 X_i 의 평균치로 취하고 ΔX_i 는 부호변수 x_i 가 +1(상한값), -1(하한값)에 위치하도록 하게 하는 상수이다.

$$x_i = \frac{X_i - X_{0i}}{\Delta X_i} \quad (3)$$

$$\Delta X_i = \frac{(X_{imax} - X_{imin})}{2} \quad (4)$$

이렇게 식 (3) 및 (4)에 따라 반응표면분석시 각 요인들을 동등하게 상호 비교하려면 각 요인변수들의 중심과 척도를 동일하게 설정해야 하며 요인변수에 대한 일종의 표준화 변환을 반응표면분석에서 요인의 부호(coding)라 한다 (성, 1988; Lundstedt et al., 1998).

3.2. 최적조건 결정을 위한 정준분석 및 능선분석 (성, 1988; Lundstedt et al., 1998).

종속변수 y 에 따라 큰 것이 좋을 때는 주어진 영역에서 y 가 최대가 되는 값이 최적조건이고, 반대로 y 가 작은 것이 좋을 때는 주어진 영역에서 y 가 최소가 되는 값이 최적조건이 된다. 반응함수가 2차식이라고 가정하고, 인자수는 2라고 하면, 여러 시험조건(x_1, x_2, x_3, x_4)에서 실험을 통하여 얻은 y_i 값들로 최소제곱추정량 함수를 부호변수로 표현된 모형 식 (5)과 같이 얻을 수 있다.

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_i + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^{k-1} \sum_j^k \hat{\beta}_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

식 (5)으로 표현된 반응표면에서 최적점을 찾으려면, 이 반응표면 함수를 각 변수에 대한 편도함수를 0으로 놓고 결과 되는 연립방정식을 푼 결과 식 (6)과 같다.

$$\frac{\sigma \hat{y}}{\sigma x_1} = \frac{\sigma \hat{y}}{\sigma x_2} = \dots = \frac{\sigma \hat{y}}{\sigma x_k} = 0 \quad (6)$$

식 (6)을 이용하여 2차원 및 3차원의 반응곡선을 도시할 수 있다. 즉 식 (6)에서 $X = \{x_1, \dots, x_k\}$ 로 \hat{y} 를 미분하여 0이 되는 값을 X_0 라 하면, X_0 를 정상점(stationary point)이라 부른다. 또한 모형 식 (5)을 행렬 모형으로 표현하면 다음 식 (7)으로 표현될 수 있다.

$$\hat{Y} = b_0 + \chi' b + \chi' B \chi \quad (7)$$

$$b_0 = \hat{\beta}_0 \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{pmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \vdots \\ \hat{\beta}_k \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1k}/2 \\ & b_{22} & \dots & b_{2k}/2 \\ & & \dots & \vdots \\ & & & b_{kk} \end{pmatrix}$$

적합된 모형 식 (7)에서 정상점 x' 는 다음 식 (8)과 같이 구한다.

$$\frac{\sigma \hat{y}}{\sigma X} = b + 2B\chi = 0 \Rightarrow \chi^* = -\frac{1}{2} B^{-1}b \quad (8)$$

이렇게 구한 정상점이 적합된 2차 반응표면에서 다음 세 가지 중 하나가 된다. 여기서 3가지 적합된 정상점들은 이차항의 계수 행렬 B의 고유값(eigenvalue)의 부호로 판정된다.

- ① \hat{y} 가 최대가 되는점 (maximum point)
- ② \hat{y} 가 최소가 되는점 (minimum point)
- ③ \hat{y} 가 최대고 최소도 아닌 점 안부점 (saddle point)

위의 세 가지 경우를 두 개의 독립변수인 경우에 대하여 \hat{y} 의 등고선표(contour plot)로 그려보면 X_0 가 최대인이면 멀어질수록 \hat{y} 의 값이 작아지고, 반대로 X_0 가 최소점이면 멀어질수록 \hat{y} 의 값이 커진다. 만약 X_0 가 안부점이면, 증가하는 쪽도 있고 감소하는 쪽도 있게 된다.

정준형식(canonical form)은 식 (5)의 2차 반응모형은 적당한 좌표 변환, 즉 원래 좌표축의 중심을 타원체의 중심으로 이동하고 좌표축을 타원체의 축 방향으로 회전시켜는 각도 변환을 통하여 다음 아래 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$y = y_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \lambda_3 w_3^2 + \lambda_4 w_4^2 \dots \lambda_k w_k^2 \quad (9)$$

여기서, y_0 은 정상점 x_0 에서 추정된 반응값, λ_i 는 요인변수 x_j 에 대한 고유값이다. 즉, 원래의 좌표 체계(y, x_1, x_2, \dots, x_k)를 새로운 좌표체계(y, w_1, w_2, \dots, w_k)로 변환한 것이다. 이때, 이 새로운 좌표 체계의 원점은 적합된 반응표면 함수 식 (9)에서 구한 정상점이 Fig. 2처럼 된다.

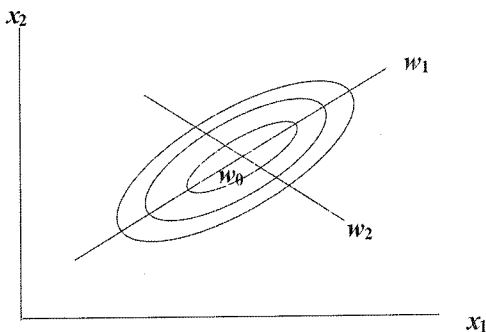


Fig. 2. Canonical form of second-order model.

3.3. 실험설계법의 원리 및 가정

실험설계법은 크게 세 가지 원리 및 가정 아래 수행하게 되는데 i) 랜덤화의 원리(Randomization), ii) 반복 실험의 원리(Replication), iii) 블록화의 원리(Blocking)에 의해 수행되어진다. 우선 랜덤화의 원리는 실험을 수행한다는 것은

실험을 수행함에 있어서 실험순서가 랜덤하게 정해져야 한다는 것으로 랜덤하게 실험이 수행되지 못하면 실험 인자로 고려한 인자 외의 다른 숨겨진 인자(주로 시간에 의존하는)가 실험에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 반복 실험과 반복 관측은 동일한 실험 조건에 대해 반복적으로 실험을 실행하는 것으로 실험 오차의 추정에 필수적이며 이를 통해 P-value 산출이 가능한 것으로 실험의 재현성을 높이고 실험과정 상에서 발생할 수 있는 측정오차를 최소화하기 위함이다. 실험설계를 통해 관심 있는 실험인자가 반응인자에 어떻게, 얼마나 영향을 끼치는지 확인하고자 하는 과정에서 관심 밖의 다른 인자가 반응인자에 영향을 끼치는 경우, 우리는 관심 있는 실험인자의 영향을 정밀하게 추정할 수 없다.

이런 경우에 관심 밖의 인자를 block 인자로 간주하고, 이를 고려하여 실험인자의 영향이 반응인자에 어떻게, 얼마나 미치는지를 좀 더 정밀하게 추정하고자 하는 방법으로 블록화 원리를 적용하게 된다. 본 실험 위 3가지 실험설계 원리를 토대로 실험을 수행하였다(성, 1988; Lundstedt et al., 1998; Box et al., 1987).

3.4. 요인배치에 의한 중심합성 설계

중심합성 설계는 반응표면설계의 실험설계 방법 중 하나로 요인점(factorial points), 축점(axial points), 중심점(center points)의 세 부분으로 구성된다. 요인점들은 $2k$ 요인설계, 또는 2^{k-p} 요인 설계로 주어지는 점들을 의미하는데, 이때 각 요인 수준은 -1과 +1로 부호화한다. 여기서 요인점들로 완전한 $2k$ 요인 설계인 설계의 실험자들만 고려한다. 이 경우 총 요인점들의 수는 $n_f = 2k$ 이다, 본 실험의 경우 $k=4$ 일 때 요인점들은 $(\pm 1, \pm 1, \pm 1, \pm 1)$ 들이고 축점들은 설계의 중심점으로부터 각 요인을 나타내는 축을 따라 a 만큼 떨어진 지점을 의미하는데, $k=4$ 일 때는 $(\pm 2, 0, 0, 0), (0, \pm 2, 0, 0), (0, 0, \pm 2, 0), (0, 0, 0, \pm 2)$ 들이다. 중심점은 물론 $(0, 0, 0, 0)$ 이며, 중심점의 반복수는 n_0 로 표기하면 CCD에서 실험점들의 총수는 $N = n_f + n_a + n_0$ 이다. 만일 $k=4$ 라면 $N=16+9+5=30$ 이다.

본 연구에서 사용된 일부 요인설계는 직교 설계(orthogonal design)로 추정된 회귀계수들의 분산을 최소화하도록 고안된 설계를 말하며 일차 모형에서 고려하였고 또한 회전가능 설계(rotatable design)로 추정된 반응값들의 분산 \hat{y} 이 설계 중심으로부터 방향에 관계없이 등거리에 있는 모든 점들에서 동일하게 설계를 하였다. 이러한 성질을 보유한 설계는 설계 중심을 원점으로 하여 회전시켜도 \hat{y} 의 분산이 변하지 않기 때문에 회전가능 설계란 이름을 붙였다.

반응표면분석법의 근본 목적이 최적화에 있기 때문에 반응표면 설계에서 모든 방향으로 동등한 정밀도의 추정을 가능케하는 회전가능 설계의 개념은 매우 중요하다.

따라서 본 연구는 Table 3와 4에 따라 균등정밀 회전가능한 중심합성설계(uniform-precision rotatable design)로 구성하여 설계하였으며 이들 설계는 중심에서 \hat{y} 의 분산과

중심으로부터 단위 거리에서의 \hat{y} 의 분산이 같도록 만든 설계로 회귀계수들의 추정시, 편향(bias)을 더욱 방지할 수 있도록 하였다. 본 실험에 사용된 4개 인자는 X_1 : Velocity(rpm) on the raping mixing, X_2 : Velocity(rpm) on the slow mixing, X_3 : $FeCl_3$ concentration(mg/L), X_4 : pH이고 2⁴ 요인배치법(Factorial desing)을 토대로 5 수준(level), 4 인자(factor)를 Table 3 및 4의 실험설계에 따라 수행하였다. 본 연구에서 요인점(Factorial point) 16개, 축점(Axial point) 9개 및 중심점(Center point) 5개 지점을 토대로 실험을 수행하였으며 중심점의 경우 반복의 원리에 따라 한 block당 2회 반복 수행하였다. 실험결과는 Computer program인 RSREG(SAS:statistical analysis system, SAS institute U.S.A), RSREG(STS:statistica 8.0, StatSort USA)를 이용하여 모델의 해석 및 구현을 수행하였다.

Table 3. Experimental range and levels of the independent variables

Independent variable	Range and level				
	-2	-1	0	+1	+2
Raping mixing (X_1) ^{a)}	175	200	225	250	275
Slow mixing (X_2) ^{b)}	40	50	60	70	80
$FeCl_3$ (X_3)	250	500	750	1000	1250
pH (X_4)	4	5	6	7	8

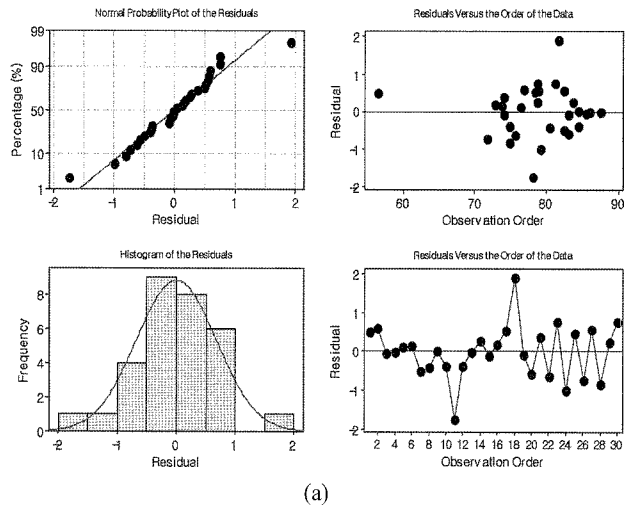
^{a)} Raping mixing (rpm) coagulation for 2 minutes

^{b)} Slow mixing (rpm) coagulation for 20 minutes

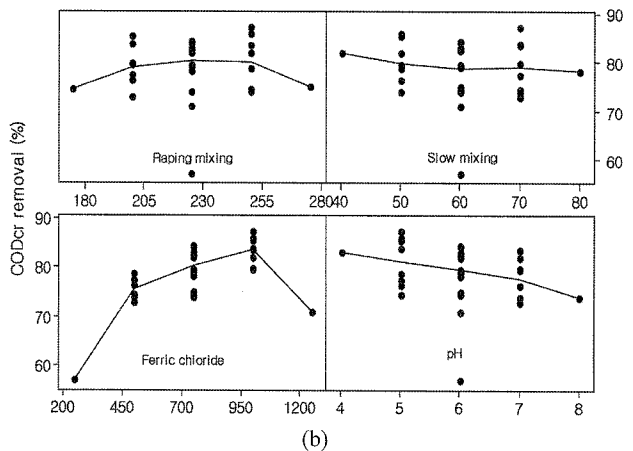
4. 결과 및 고찰

4.1. 측정자료에 대한 기술통계량 분석

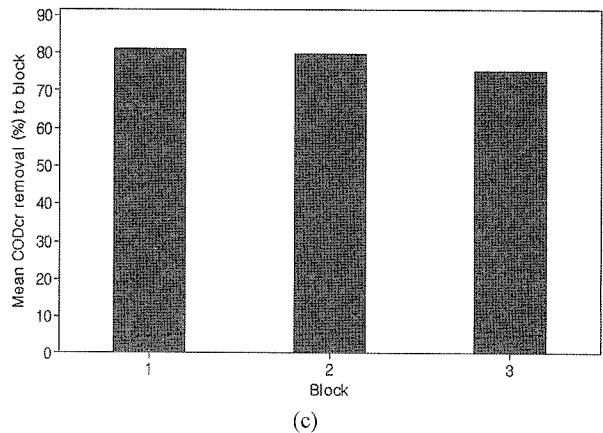
중심합성설계에 의해 반응표면분석을 수행하기 전 Table 4의 결과를 이용하여 기술통계량 분석을 Fig. 3에 제시하였다. 총 30번의 실험이 수행된 결과로부터 실측 데이터에 대한 분포의 중심을 나타내는 중심경향성, 분포의 퍼진 정도를 나타내는 산포도, 분포의 모양을 나타내는 분포 등으로 나누어 분석하였다. 우선 Fig. 3(a)에서 분석 측정된 실측 데이터들의 분포가 정규분포를 따르는지 여부를 판단하기 위해 히스토그램에서 각 측정자료의 결과에 대한 빈도수와 관계를 정규분포 곡선(Anderson-Darling 정규성 검정)을 통해 얻은 결과 p값이 유의수준(α)보다 커 정규분포를 따랐으며($p>0.05$), 본 화학적 응집공정이 매우 낮은 결합확률을 가진 안정적인 공정임을 확인되었다. 또한 제3사분위수(Q_3)에서 제1사분위수(Q_1)를 뺀 값 사분위수(IQR: inter-quartile range)를 이용하여 측정된 데이터가 어떠한 분포를 이루고 있는지를 판단하기 위해 상자도표(boxplot)을 제시하였다. 그 결과 특이치를 나타내는 극단값(이상값) 하나를 제외한 모든 자료들이 비교적 대칭적으로 중위수(median)선이 IQR 상자의 중간에 위치하고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 마지막으로 95% 신뢰구간을 사용하여 중위수와 평균의 데이터에 대한 위치와 변동을 제시하였다. 데이터가 대칭이면 중심 위치의 측도(평균 및 중위수)는 거의 같게 되는 게 보통인데 본 연구 결과 상자도표에서 제시되었던



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Descriptive statistics and comparison of measured data on Table 4.

하나의 극단적인 관측치로 인하여 중위수와 평균의 신뢰구간의 차이를 보였고 중위수보다 평균이 극단값에 더 영향을 받는 것을 확인되었다. Fig. 3(b)는 4가지 요인에 대한 각 요인별 수준범위에 대한 CODcr의 제거특성을 파악하고 각 요인별 실험결과들이 추세가 선형인지 비선형인지를 2차원적으로 제시하였다. Fig. 3(b)의 결과로부터 요인 X_2 (slow mixing)와 X_4 (pH)은 선형(linear)적 패턴을 보여주고 있으며 요인 X_1 (raping mixing)와 X_3 ($FeCl_3$)은 비선형적(non-linear) 패턴을 보여주고 있다.

Table 4. 2⁴ Full-Factorial central composite design (CCD: 4 Factors, 3 Block)

Run	Block	Coded factor				Uncoded factor				Comment	Response (Y)	
		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄		Measured	Predicted
1	1	1	-1	-1	-1	250	50	500	5	Full factorial	78.90	78.40
2	1	-1	1	-1	-1	200	70	500	5	Full factorial	77.50	76.91
3	1	-1	-1	1	-1	200	50	1000	5	Full factorial	85.50	85.55
4	1	1	1	1	-1	250	70	1000	5	Full factorial	87.50	87.53
5	1	-1	-1	-1	1	200	50	500	7	Full factorial	76.50	76.38
6	1	1	1	-1	1	250	70	500	7	Full factorial	74.00	73.86
7	1	1	-1	1	1	250	50	1000	7	Full factorial	82.00	82.50
8	1	-1	1	1	1	200	70	1000	7	Full factorial	80.00	80.41
9	1	0	0	0	0	225	60	750	6	Center-full factorial	84.50	84.48
10	1	0	0	0	0	225	60	750	6	Center-full factorial	84.10	84.48
11	2	-1	-1	-1	-1	200	50	500	5	Full factorial	76.40	78.15
12	2	1	1	-1	-1	250	70	500	5	Full factorial	74.50	74.89
13	2	1	-1	1	-1	250	50	1000	5	Full factorial	86.00	86.02
14	2	-1	1	1	-1	200	70	1000	5	Full factorial	84.00	83.74
15	2	1	-1	-1	1	250	50	500	7	Full factorial	74.00	74.10
16	2	-1	1	-1	1	200	70	500	7	Full factorial	73.00	72.82
17	2	-1	-1	1	1	200	50	1000	7	Full factorial	79.50	78.95
18	2	1	1	1	1	250	70	1000	7	Full factorial	83.60	81.69
19	2	0	0	0	0	225	60	750	6	Center-full factorial	83.00	83.08
20	2	0	0	0	0	225	60	750	6	Center-full factorial	82.50	83.08
21	3	-2	0	0	0	175	60	750	6	Axial	74.50	74.12
22	3	2	0	0	0	275	60	750	6	Axial	75.00	75.63
23	3	0	-2	0	0	225	40	750	6	Axial	82.00	81.25
24	3	0	2	0	0	225	80	750	6	Axial	78.20	79.20
25	3	0	0	-2	0	225	60	250	6	Axial	57.00	56.52
26	3	0	0	2	0	225	60	1250	6	Axial	71.00	71.73
27	3	0	0	0	-2	225	60	750	4	Axial	83.00	82.43
28	3	0	0	0	2	225	60	750	8	Axial	74.00	74.82
29	3	0	0	0	0	225	60	750	6	Center-axial	79.00	78.75
30	3	0	0	0	0	225	60	750	6	Center-axial	79.50	78.75

Fig. 3(c)는 Table 4에서 실험의 모든 관측치들을 동일한 실험 조건하에서 정밀하게 추정하기 어렵기 때문에 앞서 언급했듯이 본 연구는 block 원리를 따라 수행하였다. 즉 중요하지 않은 인자는 Table 4처럼 3개의 블록 설계를 통해 교락시켜 수행하였으며, 각 블록당 10개의 데이터에 대한 CODer 평균 제거율 비교한 결과 요인 설계점(full Factorial)들이 축점 설계점(axial)보다 제거율이 높게 나타났다.

4.2. 반응표면분석에 의해 수행된 반응모델 추정

중심합성설계에 따라 화학적 응집을 통해 제거된 CODer에 대한 반응모델을 다음 식 (10) ~ (11)과 같다. 식 (10)은 변수를 코드화시켜 추정된 모델이며 식 (11)은 원래 변수대로 코드화시키지 않은 추정된 모델식이다.

Parameter estimate from coded data

$$y = 82.1 + 0.76X_1 - 1.03X_2 + 7.61X_3 - 3.81X_4 - 3.87X_1^2 + 1.48X_2^2 - 14.6X_3^2 - 0.12X_4^2 + 0.53X_1X_2 + 3.03X_1X_3 + 0.28X_1X_4 + 2.23X_2X_3 + 0.475X_2X_4 - 2.03X_3X_4 \quad (10)$$

Parameter estimate from uncoded data

$$Y = 19.11 + 0.57X_1 - 0.85X_2 + 0.075X_3 - 1.35X_4 - 0.002X_1^2 + 0.004X_2^2 - 0.0001X_3^2 - 0.03X_4^2 + 0.0005X_1X_2 + 0.0001X_1X_3 + 0.0027X_1X_4 + 0.0002X_2X_3 + 0.012X_2X_4 - 0.002X_3X_4 \quad (11)$$

상기 반응분석법에 의해 도출된 Model의 ANOVA 결과를 보면 Table 5와 같다. Table 5에서의 수치는 각각의 요인이 측정치에 어떻게 영향을 주는가를 의미한다. 모형 식 (10) 및 (11)에 대한 유의성 검정결과 prob, F가 0.0001로서 1% 이하의 높은 유의성을 보였으며 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R²값은 0.96으로 종속변수의 96%를 설명이 가능한 매우 높은 상관관계를 보였다. 또한 1차 항의 주 효과(main effect)를 나타내는 선형항(linear term)과 2차 비선형 효과를 나타내는 제곱항(순수이차항: quadratic term)은 유의수준(α) 1%보다 낮아 유의했고, 교호항(상호작용: crossproduct)은 유의수준(α) 5%보다 낮아 유의하였다. 따라서 주 효과 이외에 2차 항 모두 식 (10) 및 (11)에 유의하게 기여하는 것으로 나타났다. 또한 F-검정을 통하여 인자들에 기인하는 변동인 주 효과, 순수이차(제곱항) 효과

및 상호작용 효과의 평균제곱은 오차 항으로부터 기인하는 평균 제곱과 비교 시 선형효과(주 효과)보다 순수이차 효과(제곱항)이 더 기여함을 확인할 수 있었다.

Table 5. Regression analysis and response surface model fitting (ANOVA) for livestock wastewater using chemical coagulation

Source	DF ^{a)}	Seq SS ^{b)}	Adj SS	Adj MS	F ^{c)}	P ^{d)}
Block	2	178.5	178.4	89.24	87.01	0.0001
Model	14	866.1	866.0	61.86	60.32	0.0001
Linear	4	444.1	56.20	14.04	13.69	0.0001
Quadratic	4	403.2	403.0	100.8	98.28	0.0001
Crossproduct	6	18.78	18.77	3.13	3.05	0.0430
Residual error	13	13.33	13.33	1.03		
Lack of fit test	10	13.00	13.00	1.30	11.82	0.033
Pure error	3	0.33	0.33	0.11		
Total	29	1057.88				

^{a)} DF: Degree of freedom

^{b)} Seq SS: Sum of squares

^{c)} F value = MSR/MSE

^{d)} The p-value defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

4.3. 반응모델의 잔차분석

반응표면분석을 통해 얻어진 식 (10) ~ (11)의 모형의 오차항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모형의 적합정도를 판단하기 위하여 다음 Fig. 4에서 제시하였다. Fig. 4의 결과에서 모델이 (a) 정규 확률도-데이터가 정규 분포를 따르는지, 다른 변수가 반응에 영향을 주는지 또는 데이터에 특이치가 있는지 여부를 판단 (b) 잔차-적합치: 분산이 일정한지, 비선형 관계가 있는지 또는 데이터에 특이치가 있는지 여부 판단 (c) 히스토그램-데이터가 특정 방향으로 치우쳐져 있는지 또는 데이터에 특이치가 있는지 여부 판단 (d) 잔차-데이터 순서: 시간 또는 데이터 수집 순서로 인해 데이터에 체계적인 효과가 있는지 여부를 종합적으로 판단하였다. 그 결과 (a) 정규 확률도에서 2개의 데이터를 제외한 모든 데이터들이 잔차 -2와 2 사이에 적선적으로 분포됨

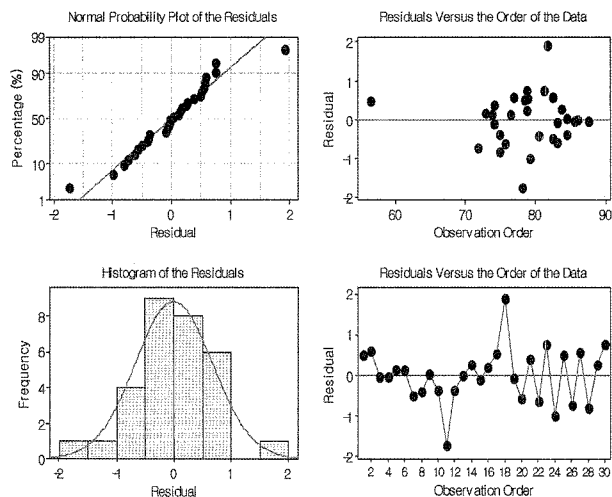


Fig. 4. Residual plot of model for error values.

에 따라 정규분포를 나타내었고, (b) 잔차-적합치의 경우 잔차분포가 이상적으로 0을 중심으로 분포되어 있다. 또한 (c) 히스토그램을 통해 정형적인 정규분포를 보여주고 있고, (d) 잔차-데이터 순서의 경우 관측치 11번과 18번을 제외한 모든 관측치에서 잔차분포 -1와 1에서 데이터들이 분포되고 있는 것을 확인하였다. 따라서 오차항에 대한 4가지 가정 i) 정규성(normality), ii) 등분산성(equal variation), iii) 독립성(independence), iv) 선형성(Linearity) 등을 모두 만족하여 모형에 문제가 없는 것으로 나타났다.

4.4. 반응모델의 인자들의 주 효과 및 교호작용 해석

Table 6은 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과를 제시하였다. Table 6에서 보여주는 효과(effect)는 인자의 각 수준(high level, low level)에서 얻어진 측정치 평균의 차이를 보여주며 특히, effect에 대한 음(-)의 값은 인자의 수준이 높아질수록 측정치가 낮은 값을 보여주고 있음을 의미한다. 또한 가설검정을 통해 각각 인자의 통계적 유의성을 통해 전체 주 효과 항, 순수이차 항 및 교호항 등이 모델에 어떤 기여를 하는지를 확인할 수 있다. Table 5에서는 각 항별(선형(주 효과), 비선형(순수이차, 교호항)로 전체에 대한 해석을 제시하였고, Table 6은 해당 항별 인자에 대한 유의성 및 효과를 분석하여 제시하였다. 일단 주 효과(main effect) 즉 1차 선형효과(linear effect)를 나타내는 요인의 효과에서 급속교반 속도(X_1), 완속교반 속도(X_2) 및 응집제 $FeCl_3(X_3)$ 는 통계적으로 유의 하였지만($p < 0.001$) 용액의 pH(X_4)는 유의하지 않았다. 특히 선형조건에서는 응집제 $FeCl_3(X_3)$ 이 가장 큰 영향을 주는 것으로 확인할 수 있었다. 효과분석에서 급속교반 속도(X_1)와 응집제 $FeCl_3(X_3)$ 는 1차 선형직선에 상승작용

Table 6. Estimated Factor effect for livestock wastewater using chemical coagulation in a decoded condition

Source	Term	Factor effect	Prob>F	Significance ^{a)}	Effect ^{b)}
Linear (main effect)	X_1	3.44	0.0001 ^{c)}	○	(+) S
	X_2	-2.32	0.0020 ^{c)}	○	(-) A
	X_3	5.57	0.0040 ^{c)}	○	(+) S
	X_4	-0.37	0.7180	×	(-) A
Quadratic (interaction)	X_1^2	-5.00	0.000 ^{c)}	×	(-) A
	X_2^2	1.91	0.078	○	(+) S
	X_3^2	-18.9	0.000 ^{c)}	×	(-) A
	X_4^2	-0.16	0.878	×	(-) A
Cross-product (interaction)	X_1X_2	0.52	0.613	×	(+) S
	X_1X_3	2.99	0.010 ^{c)}	○	(+) S
	X_1X_4	0.27	0.790	×	(+) S
	X_2X_3	2.20	0.047 ^{d)}	○	(+) S
	X_2X_4	0.47	0.647	×	(+) S
	X_3X_4	-2.00	0.067	×	(-) A

^{a)} Indicates that the term was significant at 1, 5% (p-value)

^{b)} (+) : Synergistic effect in factor effect

(-) : Antagonistic effect in factor effect

^{c)} Indicates that the term was significant at 1% (p-value)

^{d)} Indicates that the term was significant at 5% (p-value)

(synergistic effect)을 하였지만 완속교반 속도(X_2)과 pH(X_4)는 반작용(antagonistic effect)로 작용하였다.

2차 비선형 효과(non-linear effect)를 나타내는 각 요인의 기여도 및 유의성 검정에서 순수이차(quadratic) 항은 완속교반 속도(X_2)만 유의하거나($p < 0.001$) 상승작용((synergistic effect)을 보여주었다. 하지만 다른 요인들은 순수이차 항에 대해서 큰 영향을 주지 못하였다. 마지막으로 2차 비선형 효과(non-linear effect)를 나타내는 교호작용(상호작용)의 경우 급속교반 속도(X_1) × 응집제 $FeCl_3$ (X_3)와 완속교반 속도(X_2) × 응집제 $FeCl_3$ (X_3)은 각각 상승작용((synergistic effect)으로 유의하였다($p < 0.01$, $p < 0.05$). 교호작용의 경우 급속교반 속도(X_1) × 응집제 $FeCl_3$ (X_3)가 모델에 가장 큰 기여를 하고 있다.

Table 6의 결과를 토대로 데이터의 평균 또는 다수의 요인을 가질 때의 최소제곱 평균을 Fig. 5(a)처럼 그려 1차 항의 수준 변경에 따른 선형효과에 기여도 판단을 제시하였다. Fig. 5(a)에서 완속교반 속도(X_2)와 pH(X_4)는 수준이 증가함에 따라 감소하였고, 급속교반 속도(X_1)는 수준변경에 따라 큰 변화가 없었지만, 응집제 $FeCl_3$ (X_3)는 초기 수준에서 증가하다가 수준농도 1000 mg/L부터는 감소하기 시작하였다. 결국 요인에 따라 수준의 변화의 폭이 큰 쪽이 1차 선형효과에 영향이 가장 크다고 볼 수 있는데 급속교반 속도(X_1)에 가장 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다. 실험요인의 상호작용에 의한 반응모델에 어떤 효과로 영향을 주는지를 확인하기 위해서 Fig. 5(b)에서 제시하였다. 즉 상호작용(교호작용)은 인자의 수준에 있어서의 반응치가 다른 인자의 수준에 달려 있음을 말하며, 그림에서 2개의 인자에서 각각의 수준이 평행선인 경우 인자간에 상호작용이 없는 것으로 판단된다. Fig. 5(b)로부터 우선 급속교반 속도(X_1)를 기준으로 급속교반 속도(X_1): 225 rpm × 완속교반 속도(X_2): 60 rpm, 급속교반 속도(X_1): 225 rpm × 응집제 $FeCl_3$ (X_3): 750 mg/L, 급속교반 속도(X_1): 225 rpm × (X_4): pH:6에서 가장 큰 영향을 주었으며 완속교반 속도(X_2)를 기준으로 완속교반 속도(X_2): 60 rpm × 응집제 $FeCl_3$ (X_3): 750 mg/L, 완속교반 속도(X_2): 60 rpm × (X_4): pH:6에서 가장 큰 영향을 주었다. 마지막으로 응집제 $FeCl_3$ (X_3): 750 mg/L × (X_4): pH:6에서 가장 큰 영향을 주었다.

4.5. 모델의 반응곡선에 3차원 및 2차원 그래프의 해석

3차원 반응표면 그래프와 2차원 등고선 그래프를 통해 다양한 인자들이 관여하는 축산폐수의 응집공정에 의한 CODcr 제거율에 미치는 영향을 Fig. 6 및 Fig. 7에 제시되었다. 우선 Fig. 6 및 Fig. 7을 통해 반응모델을 구성하는 여러 가지 요인들이 종속변수에 어떤 변화를 구성하면서 각각 영향을 주는지를 간접적으로 확인할 수 있다. Fig. 6 및 7은 축산폐수에 대한 CODcr 제거율에 대한 2 및 3차원 반응표면 그래프를 나타낸 것으로 각각 총 6개의 그래프를 제시하였다. 우선 요인 X_1 (급속교반 속도)과 X_2 (완속교반 속도)의 경우, 각 요인(factor)의 수준(level)의 최소점과 최대점에서 중심점으로 이동될 경우 반응이 증가하였고, 그래프 형태는 정상점이 안정적인 반응패턴을 보여주고 있다(Fig. 6(a), 7(a)). X_1 (급속교반 속도) - X_3 (응집제 $FeCl_3$)의 경우 X_1 (급속교반 속도)보다 X_3 (응집제 $FeCl_3$)에 의해 반응값이 영향을 미치는 것으로 확인되었고, 그래프 모양은 정상능선 체계를 보여주고 있다(Fig. 6(b), 7(b)). X_1 (급속교반 속도) - X_4 (pH)의 경우 X_1 (급속교반 속도) 보다는 X_4 (pH)에 더 민감하게 반응에 영향을 주었으며, X_1 (급속교반 속도)은 수준들이 중앙점으로 이동할 경우 X_4 (pH)은 수준이 최소점으로 이동할 경우 반응값에 더 영향을 주었다(Fig. 6(c), 7(c)). X_2 (완속교반 속도) - X_3 (응집제 $FeCl_3$)의 경우 3D 그래프 모양은 X_1 (급속교반 속도) - X_3 (응집제 $FeCl_3$)의 형태와 유사하였지만 2D 그래프 경우 X_1 (급속교반 속도) - X_3 (응집제 $FeCl_3$)와 달리 최대도 최소도 아닌 점 안부점(saddle point)의 완전한 형태를 보여주고 있다. 특히 X_3 (응집제 $FeCl_3$)의 수준값 중 500 mg/L 이상부터는 X_2 (완속교반 속도)의 수준 40~80까지 일정한 반응값을 보여주었다(Fig. 6(d), 7(d)). X_2 (완속교반 속도) - X_4 (pH)의 관계에서는 X_2 (완속교반 속도) 및 X_4 (pH)의 요인들의 수준들이 감소할수록 반응이 증가하는 정상점이 최소점인 반응표면 및 등고선을 보여주고 있다(Fig. 6(e), 7(e)). 마지막으로 X_3 (응집제 $FeCl_3$) - X_4 (pH)의 관계에서 X_3 (응집제 $FeCl_3$)의 수준이 증가할수록 X_4 (pH)가 감소할수록 반응값이 증가하였고 X_4 (pH)보다 X_3 (응집제 $FeCl_3$)가 반응에 더 영향을 주는 것으로 나타났다(Fig. 6(f), 7(f)).

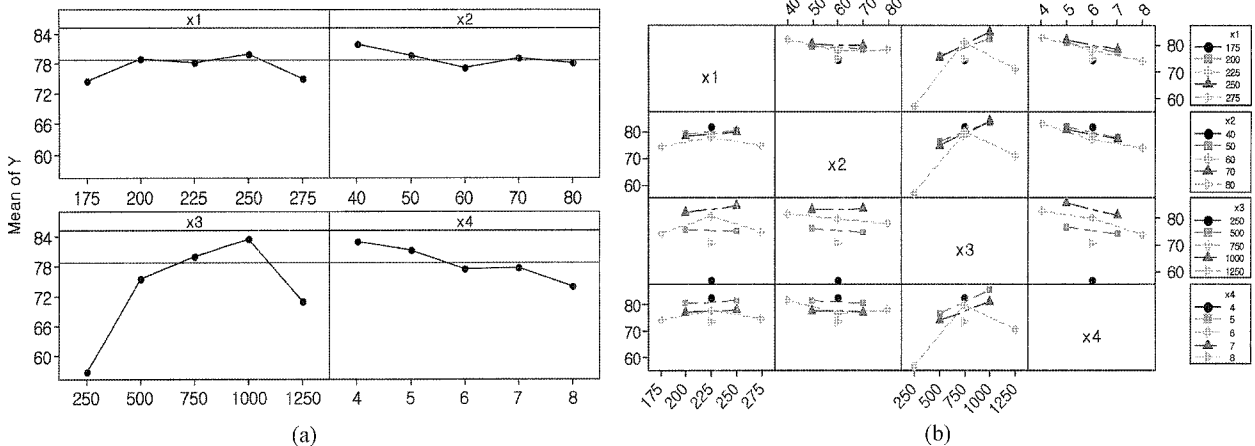


Fig. 5. Main effect (a) and interaction (b) plot for Y.

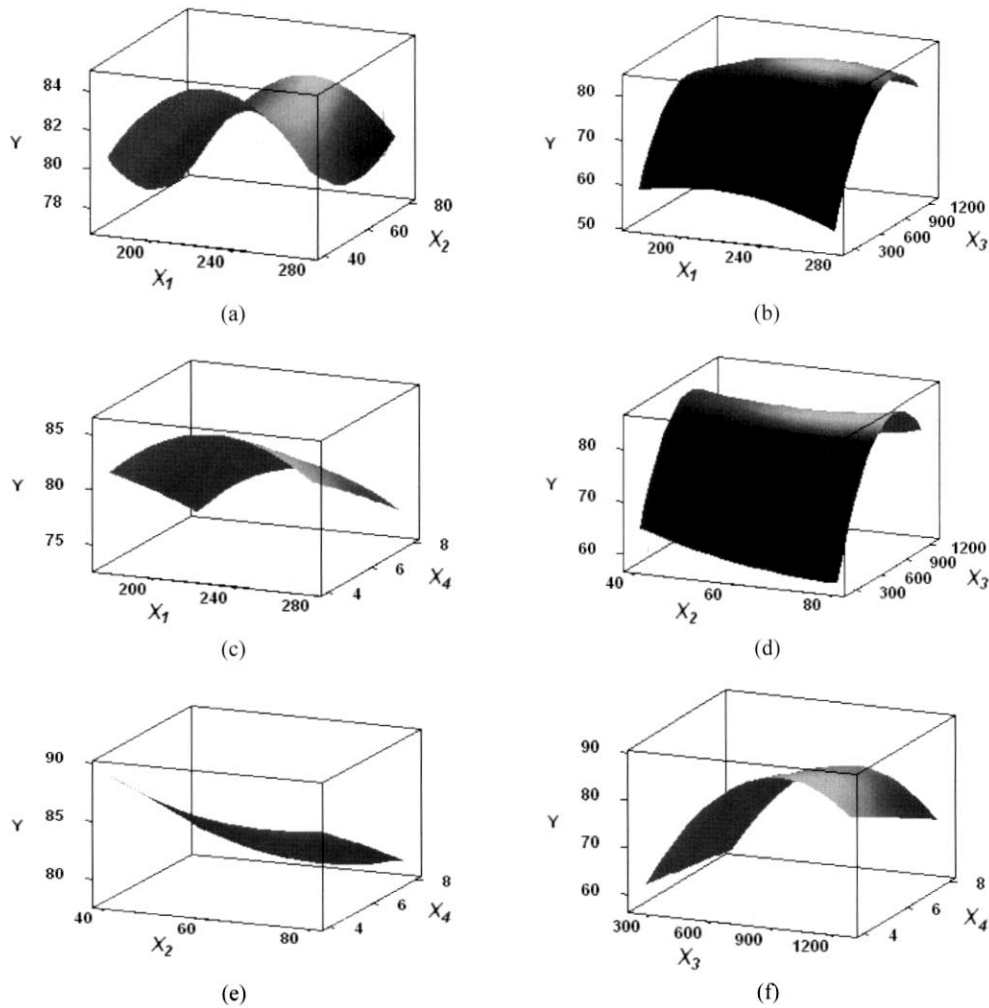


Fig. 6. Response surface plot (3D) of CODcr removal (%) in decoded value. The response surface plots represent the effect of the significant variables and their interaction in the response variable.

4.6. 정준분석 및 능선분석을 통한 화학적 응집의 최적화

위의 Fig. 6과 Fig. 7의 그래프를 통해 모델의 추정된 정상능선체계에 대한 반응표면의 모양패턴을 확인하였지만, 각 변수간의 정상능선체계의 판정 및 최적화에 대한 구체적인 설명이 없었다. 따라서 Table 7과 같이 정준분석(canonical form)을 통해 최적화를 수행하였다.

Table 7. Canonical analysis of response surface model (Y)

Eigenvalues	Eigenvectors			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1.598	0.0689	0.9900	0.0679	0.1022
-0.066	-0.0013	-0.0972	-0.0765	0.9923
-3.694	0.9886	-0.0780	0.1286	0.0036
-14.97	-0.1337	-0.0656	0.9864	0.0695

Stationary point: Saddle point in total model

Relationship between Xi and Xj

- X₁-X₂ : Saddle point
- X₁-X₃ : Maximum point
- X₁-X₄ : Saddle point
- X₂-X₃ : Saddle point
- X₂-X₄ : Minimum point
- X₃-X₄ : Saddle point

Table 7의 결과로부터 식 (10)~(11)을 좌표 변화시켜 정준분석 결과를 통해 얻은 식은 다음 (12)에 제시하였다.

$$\hat{y} = 83.5 + 1.598\omega_1^2 - 0.0661\omega_2^2 - 3.6943\omega_3^2 - 14.9712\omega_4^2 \quad (12)$$

Table 7과 식 (12)의 결과에 따라 전체 모형에 대한 고유값(Eigenvalues)의 상수들이 w₁²(+), w₂²(-), w₃²(-), w₄²(-)으로 음수와 양수가 섞여있어 정상점이 안정점으로 판정되었다. 또한 전체 모형 중 2개 요인변수에 대한 각각의 좌표체계로 수행한 결과 X₁(급속교반 속도)-X₃(응집제 FeCl₃)에 대한 이차 모형은 정상점이 최대점(maximum point)으로 나타났으며 X₂(완속교반 속도) - X₄(pH)에 대한 이차 모형은 정상점이 최소점(minimum point)으로 나타났다. 따라서 식 (12)의 결과에서 정상점(stationary point)이 안정점(saddle point)일 경우 Table 8과 같이 능선분석(ridge analysis)을 통하여 최적화를 도출할 수 있다.

Table 8의 결과로부터 정상점(stationary point)의 좌표는 (X₁, X₂, X₃, X₄) = (229 rpm, 51 rpm, 877 mg/L, 4.3)에서 최적값(maximum point) 87.44% (CODcr: 574 ppm)값을 얻을 수 있었다. 따라서 능선분석을 통해 최적의 화학적 응

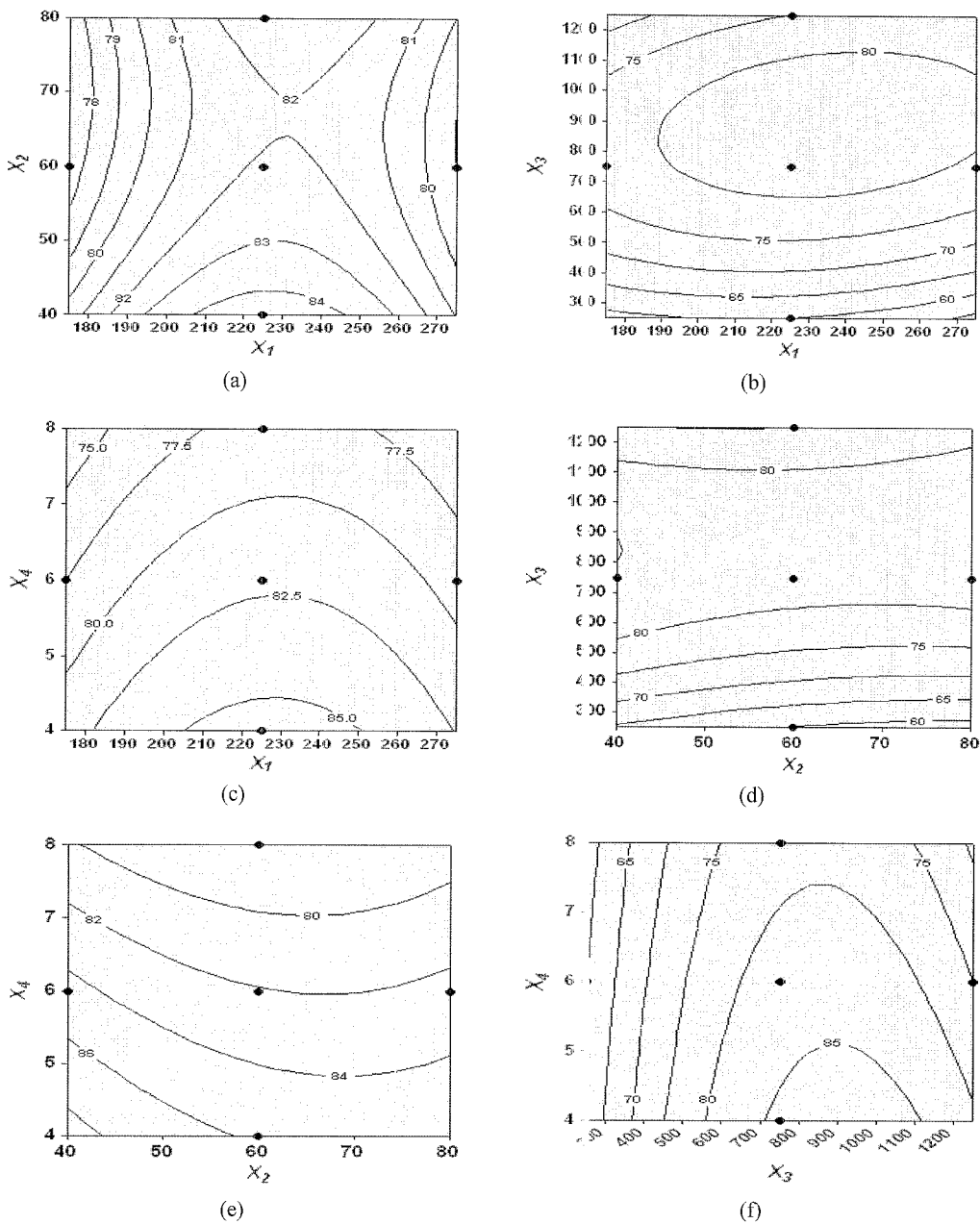


Fig. 7. Response surface contour plot (2D) of CODcr removal (%) in Decoded value. The contour plots represent the effect of the significant variables and their interaction in the response variable.

Table 8. Estimated ridge of maximum response for Y

Coded radius	Estimated response	Standard error	Decoded factor values			
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
0.0	82.1	1.46	225	60	750	6.0
0.1	82.87	1.45	226	60	790	5.9
0.2	83.49	1.43	227	59	818	5.7
0.3	84.04	1.41	227	59	837	5.5
0.4	84.55	1.40	228	59	850	5.3
0.5	85.04	1.44	228	58	859	5.1
0.6	85.52	1.53	228	57	866	4.9
0.7	85.99	1.69	229	56	871	4.8
0.8	86.46	1.96	229	55	874	4.6
0.9	86.95	2.30	229	53	876	4.4
1.0	87.44	2.73	229	51	877	4.3

집공정 얻을 수 있었고 본 연구의 화학적 응집공정의 예측식 (10) ~ (11)에 대한 검증을 위해 Table 8에서 얻어진 최적조건을 이용하여 3회 반복실험 후 모델식에 대입한 결과 Table 9에 제시되었다. Table 9의 결과에서 보듯이 본 예측식 모델이 CODcr 제거율 오차범위 0.44% ± 1.2에 매우 근접하게 결과를 도출할 수 있었다.

5. 결론

화학적 응집공정을 이용하여 축산폐수에 대한 CODcr의 제거특성 및 최적화를 수행한 결과 다음 아래와 같다.

- 1) 실험 계획법에 의해 총 30번 수행된 실험치에 대한 Anderson-Darling 정규성 검정한 결과 정규분포에 따랐다(p>0.05).

Table 9. Comparison of experimental and predicted values of responses (Y) at the optimal levels predicted by RSM for additional experiments (3 trials)

Response	Optimal conditions	Stationary point	Predicted value (%) ^{a)}	Observed Value (%) ^{b)}
CODcr	X ₁ = 229rpm X ₂ = 51rpm X ₃ = 877mg/L X ₄ = 4.3	Maximum	87.44 (571ppm) ^{c)}	87±1.2 (576±34ppm) ^{c)}

^{a)} Predicted using ridge analysis of response surface quadratic model.
^{b)} Mean ± standard deviation of triplicate determinations from different experiments
^{c)} CODcr concentration after the final chemical coagulation (mg/L)

- 2) 실험설계에 의해 수행된 화학적 응집에 의한 축산폐수의 CODcr에 대한 추정된 모델식은 prob, F가 1% 이하의 높은 유의성과 결정계수 R² 값이 0.96으로 종속변수의 96%를 설명이 가능한 매우 높은 상관관계를 보였다.
- 3) 모형에 대한 유의성 검정결과 주 효과(main effect-linear term), 순수이차항(quadratic term)은 유의수준(α)이 1% 보다 낮았고 교호항(crossproduct)은 유의수준 5%을 만족하였다. 또한 F-검정결과 선형효과(주 효과)보다 순수이차효과(제곱항)가 모델에 더 기여하는 것으로 확인되었다.
- 4) 반응모델의 오차항에 대한 잔차분석 결과 정규성, 등분산성, 독립성 및 선형성 등을 모두 만족하였다.
- 5) 반응모델의 인자들에 대한 주 효과 및 교호작용에 대한 유의성 검정결과 1차 선형효과(주 효과)에서 급속교반 속도(X₁), 완속교반 속도(X₂) 및 응집제 FeCl₃(X₃)는 통계적으로 유의하였지만(p<0.001) 용액의 pH(X₄)은 유의하지 않았다. 특히 선형조건에서 응집제 FeCl₃(X₃)가 가장 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다.
- 6) 또한 2차 비선형 효과를 나타내는 각 요인에 대한 유의성 검정결과 순수이차항에서 완속교반 속도(X₂)만 유의하였고 교호작용(상호작용)의 경우 각각 급속교반 속도(X₁) × 응집제 FeCl₃(X₃)와 완속교반 속도(X₂) × 응집제 FeCl₃(X₃)은 유의하였다(p<0.01, p<0.05).
- 7) 정준분석을 통해 화학적 응집공정의 최적화를 도출한 결과 전체 모델에서는 정상능선체계가 안정점(saddle point)으로 나타났고 2개 요인변수에 대한 정준분석 결과 X₁ (급속교반 속도) - X₃(응집제 FeCl₃)에서 정상점이 최대점(maximum point)으로 나타났고 X₂(완속교반 속도) - X₄ (pH)는 정상점이 최소점(minimum point)으로 나타났다.
- 8) 능선분석을 통하여 정상점(stationary point)의 좌표는 (X₁, X₂, X₃, X₄) = (229 rpm, 51 rpm, 877 mg/L, 4.3)에서 최적값(maximum point) 87.44% (CODcr: 574ppm)값을 얻을 수 있었다.
- 9) 본 예측식 모형은 CODcr 제거율 오차범위 0.44% ± 1.2에 매우 근접하게 결과를 도출할 수 있었다.

본 연구에서 수립된 예측모형을 토대로 축산폐수 초기유입 CODcr 농도 2825~6563 mg/L 범위를 대상으로 응집공정의 최적화에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

박재섭, 평면연삭에서 가공특성 평가 및 반응표면모델 개발, *대한기계학회논문집*, **29**(4), pp. 614-623 (2005).

박재홍, 장순용, 조일형, Photo-Fenton 공정을 이용한 축산폐수처리시 운전인자의 최적조건, *한국물환경학회지*, **21**(3), pp. 284-288 (2005).

성내경, *실험설계와 분석*, 자연아카데미 (1988).

이순영, 조홍식, 원찬희, Phanerochaete chrysosporium PSBL-1을 이용한 축산폐수와 하수의 연계처리, *대한환경공학회지*, **28**(3), pp. 286-292 (2006).

조일형, 박재홍, 김영규, 이홍근, 반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건 최적화, *한국물환경학회지*, **19**(3), pp. 257-270 (2003).

조일형, 이내현, 장순용, 안상우, 윤영한, 조경덕, 실험계획법 중 Box-Behnken(박스-벤켄)법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화, *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 917-925 (2006).

환경부, *수질오염공정시험법*, 동화기술, 서울 (1998).

APHA, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th ed., Washington D.C., U.S.A (1998).

Artan, N. and Orhon, D., The Effects of Reactor Hydraulics on the Performance of Activated Sludge System. II-The Formation of Microbial Products, *Water. Research.*, **23**, pp. 1511-1519 (1989).

Benatti, C. T., Tavares, C. R. G. and Guedes, T. A., Optimization of Fenton's Oxidation of Chemical Laboratory Wastewater using the Response Surface Methodology, *Journal of Environmental Management*, **80**, pp. 66-74 (2006).

Box, G. and Hunter, W. G., *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, Wiley (1987).

Chudoba, J., Quantative Estimation in COD of Refractory Organic Compounds Produced by Activated Sludge Micro-organism, *Water. Research.*, **19**, pp. 37-45 (1985).

Florence, B. M., Edith, P. C., Andre, M. B. and Esther, O., Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: Efficiency Optimization and Mechanistic Vestigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry* **108**, pp. 65-71 (1997).

Kincl, M., Turk, S. and Vrecer, F., Application of Experimental Design Methodology in Development and Optimization of drug Release Method, *International journal of pharmaceuticals*, **34**(3), pp. 233-233 (2005).

Lundstedt, T., Seifert, E. and Abramo, L., Experimental Design and Optimization, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **42**, pp. 2-40 (1998).

Muthukumara, M., Sargunamania, D., Selvakumara, N. and Raob, J., Optimisation of Ozone Treatment for Colour and COD Removal of Acid Dye Effluent using Central Composite Design Experiment, *Dyes and Pigments*, **63**, pp. 127-134 (2004).

Orhon, D., Artan, N. and Cimitit, Y., The Concept of Soluble Residual Product Formation in the Modeling of Activated Sludge., *Wat. Sci. Tech.*, **21**, pp. 339-345 (1989).