

# Photo-Fenton 산화공정에서 반응표면분석법을 이용한 축산폐수의 COD 처리조건 최적화 및 예측식 수립

조일형<sup>†</sup> · 장순웅\* · 이시진\*

성일종합기술연구소 · \*경기대학교 환경공학과

(2008년 1월 4일 접수, 2008년 6월 2일 채택)

## Optimization and Development of Prediction Model on the Removal Condition of Livestock Wastewater using a Response Surface Method in the Photo-Fenton Oxidation Process

Il-Hyoung Cho<sup>†</sup> · Soon Woong Chang\* · Si Jin Lee\*

Sungil Technology & Consulting Center, Korea · \*Department of Environmental Engineering, Gyonggi University

**ABSTRACT** : The aim of our research was to apply experimental design methodology in the optimization condition of Photo-Fenton oxidation of the residual livestock wastewater after the coagulation process. The reactions of Photo-Fenton oxidation were mathematically described as a function of parameters amount of Fe(II)( $x_1$ ),  $H_2O_2(x_2)$  and pH( $x_3$ ) being modeled by the use of the Box-Behnken method, which was used for fitting 2nd order response surface models and was alternative to central composite designs. The application of RSM using the Box-Behnken method yielded the following regression equation, which is an empirical relationship between the removal(%) of livestock wastewater and test variables in coded unit:  $Y = 79.3 + 15.61x_1 - 7.31x_2 - 4.26x_3 - 18x_1^2 - 10x_2^2 - 11.9x_3^2 + 2.49x_1x_2 - 4.4x_2x_3 - 1.65x_1x_3$ . The model predicted also agreed with the experimentally observed result( $R^2 = 0.96$ ) The results show that the response of treatment removal(%) in Photo-Fenton oxidation of livestock wastewater were significantly affected by the synergistic effect of linear terms(Fe(II) ( $x_1$ ),  $H_2O_2(x_2)$ , pH( $x_3$ )), whereas Fe(II)  $\times$  Fe(II)( $x_1^2$ ),  $H_2O_2 \times H_2O_2(x_2^2)$  and pH  $\times$  pH( $x_3^2$ ) on the quadratic terms were significantly affected by the antagonistic effect.  $H_2O_2 \times pH(x_2x_3)$  had also a antagonistic effect in the cross-product term. The estimated ridge of the expected maximum response and optimal conditions for Y using canonical analysis were  $84 \pm 0.95\%$  and (Fe(II)( $X_1$ ) = 0.0146 mM,  $H_2O_2(X_2)$  = 0.0867 mM and pH( $X_3$ ) = 4.704, respectively. The optimal ratio of Fe/ $H_2O_2$  was also 0.17 at the pH 4.7.

**Key Words** : Optimization, Livestock, Photo-Fenton Oxidation, Box-Behnken Method

**요약** : 본 연구는 축산폐수 중 COD<sub>Cr</sub>을 응집공정 후 Photo-Fenton 공정에 의해 산화분해 최적조건 및 제거 예측식에 수립에 관한 연구이다. 본 연구는 축산폐수 중 COD<sub>Cr</sub>에 대한 Photo-Fenton 산화반응을 이용하여 이들 분해특성을 2차원 반응모델로 추정하기 위해 중심합설계법 대안으로 많이 사용되고 있는 박스-벤켄법(Box-Behnken method)을 이용하였다. 최적조건 수립을 위한 입력변수, 즉 3가지 변수(Fe(II)( $x_1$ ),  $H_2O_2(x_2)$ , pH( $x_3$ )) 등을 램덤화, 반복화 및 블록화 원리에 따라 실험설계하여 반응값에 대한 예측식을 수학적으로 산출하였다. 수학적 및 통계적으로 산출된 예측식은  $Y = 79.3 + 15.61x_1 - 7.31x_2 - 4.26x_3 - 18x_1^2 - 10x_2^2 - 11.9x_3^2 + 2.49x_1x_2 - 4.4x_2x_3 - 1.65x_1x_3$ 와 같이 얻을 수 있었고 COD<sub>Cr</sub> 제거율(%)의 실측치에 대한 예측치의 적합도(goodness of fit) 검증시 결정계수(coefficient of determination:  $R^2$ ) 0.96으로 예측식을 충분히 설명할 수 있었다. 예측 모형에 대한 최소제곱추정법으로 적합된 반응표면에서 1차 선형항(linear term)은 Fe(II)( $x_1$ ),  $H_2O_2(x_2)$ , 그리고 pH( $x_3$ )은 상승작용(synergistic effect)으로 반응모델에 유의한 차이를 보였으며( $p < 0.001$ ) 그러나 교호항(cross-product term)은  $H_2O_2 \times pH(x_2x_3)$ 와 순수이차항(quadratic terms)의 Fe(II)  $\times$  Fe(II)( $x_1^2$ ),  $H_2O_2 \times H_2O_2(x_2^2)$  그리고 pH  $\times$  pH( $x_3^2$ ) 등은 대립적인(감쇠)(antagonistic effect) 작용으로 반응모델에 유의한 차이를 보였다( $p < 0.01$ ). 반응모델에 대한 예측식 수립 후 COD<sub>Cr</sub> 제거율(%)의 최적조건을 도출하기 위해 정준분석(canonical analysis)와 능선분석(ridge analysis)에 이용한 결과 반응값(결과값: Y)은  $84 \pm 0.95\%$ , COD<sub>Cr</sub> 최적처리를 위한 변수들의 조건은 Fe(II)( $X_1$ ) = 0.0146 mM,  $H_2O_2(X_2)$  = 0.0867 mM 그리고 pH( $X_3$ ) = 4.704 등의 결과를 얻을 수 있었다. 또한 이들 최적조건을 이용하여 재현성을 통한 모델검증 결과 높은 신뢰성을 보였다.

**주제어** : 최적화, 축산폐수, 광-펜톤 산화, 박스-벤켄법

### 1. 서론

1990년대 초부터 축산폐수에 의한 환경오염 부하를 줄이기 위해 여러 가지 대책이 제시되고 있다. 특히 가축·분뇨 처리 문제를 해결하기 위해 지난 1991년부터 1999년까지 총 1조 767억원에 달하는 자금이 투입되는 등 상당한

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: cihyoung73@hanmail.net

Tel: 031-237-8870

Fax: 031-215-1421

정책자금 지원에도 불구하고 축산환경은 크게 개선되지 못하고 있어 정책당국은 축산의 환경오염부하를 줄이기 위한 보다 효과적인 제도적 장치 마련에 부심하고 있다.<sup>1)</sup>

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 처리하는데 있어 장애요인으로 작용될 수 있다.<sup>2~4)</sup>

일반적으로 산업 폐수의 화학적 산화처리에 오존, 과산화수소, UV/O<sub>3</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, 펜톤시약 등이 산화제로 적합하다고 알려졌고, 이들 중 과산화수소가 가장 경제적이며 취급하기 쉽고, 독성물질이나 발색 물질을 생성하지 않는 장점을 가지고 있다.<sup>5)</sup> 우선 원 등<sup>6)</sup>은 펜톤산화 및 백색부후균을 이용한 축산폐수 중의 난분해성 물질의 제거의 영향을 제시하였다. 이 등<sup>1)</sup>은 *Phanerochaete chrysosporium* PSBL-1을 이용한 축산폐수와 하수의 연계처리를 제시하였다. 또한 화학적 및 물리적 전처리 및 펜톤 혹은 Photo-fenton 산화공정 등을 이용한 연구는 최근에 활발히 연구가 진행되고 있다.<sup>7~11)</sup>

하지만 상기 연구는 대부분 한 변수(요인: factor)를 고정하여 몇 가지 수준(level)에 따라 수행되어지는 재래적인 실험을 수행하고 있고 특히 램덤화 실험을 전혀 고려하지 않아 숨어 있는 주요 요인, 수준 및 모형에 대한 정량적 해석이 불가능하다.<sup>12,13)</sup>

따라서 최근에 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 Model의 최적조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 반응표면분석(Response Surface Analysis)의 기법이 기계분야, 식품 및 화학분야에서는 종종 도입되어 제품의 품질관리 및 제조공정의 최적화와 신제품 개발시 예측 및 적용키 위한 연구<sup>14,15)</sup>가 이루어지고 있으나, 환경 분야에서는 조 등<sup>16,17)</sup> 및 Cho 등<sup>18)</sup>은 반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건의 최적화 및 화학적 응집공정에서 요인배치 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 제거특성 평가 및 최적화 연구를 수행하였다.

본 연구는 화학적 응집과 연계된 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 축산폐수의 COD<sub>Cr</sub> 제거에 영향을 미치는 유의인자에 대한 통계학적 해석, 예측을 위한 모델식 구축 및 수학적 모형을 토대로 반응조건의 최적화 구현과 모델식에 검증을 위한 재현성 실험을 수행하는데 목적을 두고 실험계획법 중 박스-벤컨법(Box-Behnken design)을 적용하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험장치 및 방법

#### 2.1.1. 대상시료

본 연구에서 사용된 축산폐수는 생물학적 공법으로 운전되고 있는 경기도 평택 Y 축산폐수처리장의 유량 균등조

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

Item	Sample	Mean	Std. d
pH	20	7.4	0.52
SS	20	6,124	1,252
BOD <sub>5</sub>	20	4,240	1,238
COD <sub>Cr</sub>	20	8,945	2,789
T-N	20	1,825	472
T-P	20	372	174

에서 20곳을 채취하였으며 분석한 결과, 축산폐수의 성질은 Table 1에 제시하였다.

#### 2.1.2. 실험방법 및 분석

본 실험은 1단계에서 FeCl<sub>3</sub>을 이용하여 고형물을 분리하는 화학적 응집과정을 거친 상등액을 이용하여 2단계 Fe(II) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV 공정인 Photo-Fenton 산화공정으로 수행하였다. 응집제는 염화철염(FeCl<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Sigma: 98%)을 사용하였고, pH 조절은 1 N NaOH(Sigma, 99%)와 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Duksan, 95%)를 사용하였다. 또한 Photo-Fenton 산화공정에서 Fenton reagent인 황산제이철(FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 99.5%, Duksan)과 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 wt%, Merck)를 사용하였다. 본 실험에서 화학적 응집에 대한 실험은 Jar-tester를 사용하여 급속교반 250 rpm, 완속교반은 50 rpm, FeCl<sub>3</sub>은 500 mg/L, pH은 6 조건에서 축산폐수중의 고형물을 제거하였다. 상기 조건에서 사용된 상등액은 한 곳에 모아 초기 축산폐수의 농도의 균일하게 유지하기 위하여 실내온도 18℃ 이하에서 24 hr 혼합 교반 후 총 40 L, 즉 20 L 용기 2개를 4℃ 이하로 보관하였으며 실험을 수행할 때마다 사용하였다. 또한 화학적 응집 후 잔존농도를 측정된 결과 약 6,300 mg/L으로 나타났으며 따라서 Photo-Fenton 산화공정에 유입하는 축산폐수 중 COD<sub>Cr</sub>의 초기 농도이다.

따라서 본 연구에서 초기 COD<sub>Cr</sub>의 변동성을 고려하여 최대 시료의 균질성과 부패를 막기 위하여 실험분석을 제외한 실험운용은 응집공정은 2일 동안 수행하였으며 Photo-Fenton 산화실험은 3일이 소요되었다. 또한 실험 후 시료는 즉시 분석을 수행하였고 부득이 한 경우 시료를 4℃ 이하로 냉장 보관하여 분석하였다. 무기화율을 살펴보기위한 분석방법은 Standard Method의 COD<sub>Cr</sub> closed reflux, colorimetric Method법을 사용하였으며, HACH 사의 DR/4000 UV/VIR Spectrometer(U.S.A.)를 사용하였다(Table 2).

**Table 2.** Analytical methods of livestock wastewater

Item	Analytical Methods
pH	pH meter(Orion)
SS	Korean Standard Method(Dried at 105℃)
BOD <sub>5</sub>	Korean Standard Method(Dried at 105℃)
COD <sub>Cr</sub>	Standard Method(K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Closed Reflux)
T-N	Standard Method(Dried at 105℃)
T-P	Standard Method(Stannous Chloride Method)

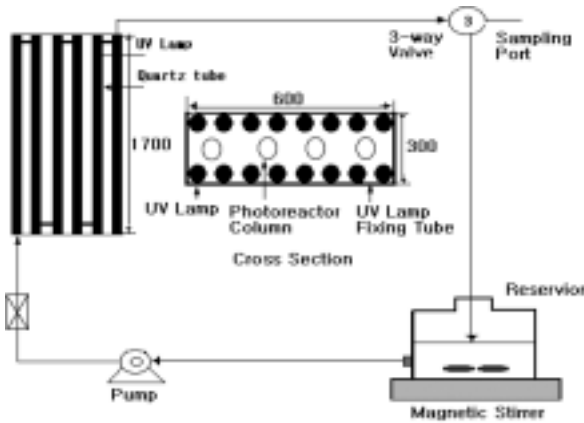


Fig. 1. Schematic of the Photo-Fenton reactor.

2.1.3. Photo-Fenton 실험장치

본 실험에 사용된 Photo-Fenton 반응기는 자외선 집중 및 반사시스템인 CPC(Compound Parabolic Collector)으로 순환 형태의 회분식 반응기로 반응기 컬럼, 자외선 램프, 자외선램프 고정관 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 순환펌프 등으로 구성되어 있다. 용액저장조의 축산폐수는 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 1 L/min의 속도로 반응기 컬럼으로 유입되도록 하였으며, 반응기컬럼 유출부에서 나오는 유출수는 3방 밸브를 이용하여 시료 채취와 용액 저장조로의 이송이 가능하도록 하였다. 본 Photo-Fenton 반응에 사용된 총 용량은 2 L이며 반응기컬럼은 자외선이 투과 가능한 내경 8 mm, 외경 10 mm, 길이 600 mm의 석영관(quartz tube)이며, 광원은 254 nm의 중심파장을 갖는 직경 32 mm, 길이 750 mm인 20 W 자외선램프(Sankyo Denki Co., Ltd.) 각각 6개를 사용하였다. 또한 자외선 강도는 radiometer(VLX-3W Radiometer 9811-50, Cole Parmer Instrument Co.)를 사용하여 254 nm에서 측정하였으며 자외선 광량은 약 3.5 mW/cm<sup>2</sup>로 나타났다. 마지막으로 본 Photo-Fenton 산화공정의 반응시간은 기존 문헌보고<sup>11)</sup>를 참고하여 120 min으로 고정하여 운용하였다.

3. 반응표면분석법 설계

3.1. 예측식 수립 및 최적조건 결정을 위한 정준분석 및 능선분석<sup>12,19,20)</sup>

종속변수 y에 따라 큰 것이 좋을 때는 주어진 영역에서 y가 최대가 되는 값이 최적조건이고, 반대로 y가 작은 것이 좋을 때는 주어진 영역에서 y가 최소가 되는 값이 최적조건이 된다. 반응함수가 2차식이라고 가정하고, 인자수는 3라고 하면, 여러 시험조건(x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>)에서 실험을 통하여 얻은 y<sub>i</sub>값들로 최소제곱추정량 함수를 부호변수로 표현된 모형 식 (1), (2)과 같이 얻을 수 있다.

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

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_3 x_3 + \hat{\beta}_{11} x_1^2 + \hat{\beta}_{22} x_2^2 + \hat{\beta}_{33} x_3^2 + \hat{\beta}_{12} x_1 x_2 + \hat{\beta}_{23} x_2 x_3 + \hat{\beta}_{13} x_1 x_3 + \epsilon \quad (2)$$

식 (1)으로 표현된 반응표면에서 최적점을 찾으려면, 이 반응표면 함수를 각 변수에 대한 편도함수를 0으로 놓고 결과 되는 연립방정식을 풀 결과 식 (3)과 같다.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial \hat{y}}{\partial \alpha_2} = \dots = \frac{\partial \hat{y}}{\partial \alpha_k} = 0 \quad (3)$$

식 (3)을 이용하여 2차원 및 3차원의 반응곡선을 도시할 수 있다. 즉 식 (3)에서 X = {x<sub>1</sub>, ..., x<sub>k</sub>}로  $\hat{y}$ 를 미분하여 0이 되는 값을 X<sub>0</sub>라 하면, X<sub>0</sub>를 정상점(stationary point)이라 부른다. 또한 모형 식 (1)을 행렬 모형으로 표현하면 다음 식 (4)으로 표현될 수 있다.

$$\hat{Y} = b_0 + \chi' b + \chi' B \chi \quad (4)$$

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

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

적합된 모형 식 (4)에서 정상점 x\*는 다음 식 (5)과 같이 구한다.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial \chi} = b + 2B\chi = 0 \Rightarrow \chi^* = -\frac{1}{2} B^{-1} b \quad (5)$$

이렇게 구한 정상점이 적합된 2차 반응표면에서 다음 세 가지 중 하나가 된다. 여기서 3가지 적합된 정상점들은 이 차항의 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 최대도 최소도 아닌 점 안부점(saddle point)

위의 세 가지 경우를 두 개의 독립변수인 경우에 대하여  $\hat{y}$ 의 등고선표(contour plot)로 그려보면 X<sub>0</sub>가 최대점에서 멀어질수록  $\hat{y}$ 의 값이 작아지고, 반대로 X<sub>0</sub>가 최소점에서 멀어질수록  $\hat{y}$ 의 값이 커진다. 만약 X<sub>0</sub>가 안부점이면, 증가하

는 쪽도 있고 감소하는 쪽도 있게 된다.

정준형식(canonical form)은 식 (1)의 2차 반응모형은 적당한 좌표 변환, 즉 원래 좌표축의 중심을 타원체의 중심으로 이동하고 좌표축을 타원체의 축 방향으로 회전시키는 각도 변환을 통하여 다음 아래 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$y=y_0+\lambda_1w_1^2+\lambda_2w_2^2+\lambda_3w_3^2+\lambda_4w_4^2\dots\lambda_kw_k^2 \quad (6)$$

여기서,  $y_0$ 은 정상점  $x_0$ 에서 추정된 반응값,  $\lambda_i$ 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 (6)에서 구한 정상점을 구하게 된다.

3.2. 박스-벤켄법에 의한 실험설계

환경관련 공정 혹은 실험은 여러 가지 변수들이 조합된 형태도 실험을 수행하게 된다. 하지만 대부분 실험은 여러 가지 변수들을 고정하고 한 개의 변수 내 수준(level)에서 실험을 수행하는 OFAT(one factor at a time)를 수행하고 있다. 하지만 이런 실험은 정확하고 합리적으로 최적화를 이끌어 낼 수 없을 뿐더러 여러 가지 변수에 대한 상호작용 및 변수와 반응간의 관계를 정량적으로 분석하기 힘들다. 본 연구에는 실험설계 방법 중 하나인 박스-벤켄법은 반응표면설계를 이용하여 반응표면의 1차 항, 2차 항을 효율적으로 추정하고 요인수가 같을 경우 중심합성설계보다 실험횟수가 적어 실험비가 너무 많이 들거나 현실적으로 실험이 불가능 할 경우 유리하게 사용될 수 있다. 이들 실험방법들은 모든 변수와 변수내 수준(level)들이 서로 교차하고 등간격으로 랜덤화하게 설계되는 MFAST(multi-factor at the same time) 방법으로 우리가 찾고자 하는 최적의 조건을 찾아주고 변수와 반응간의 관계를 정량적으로 해석

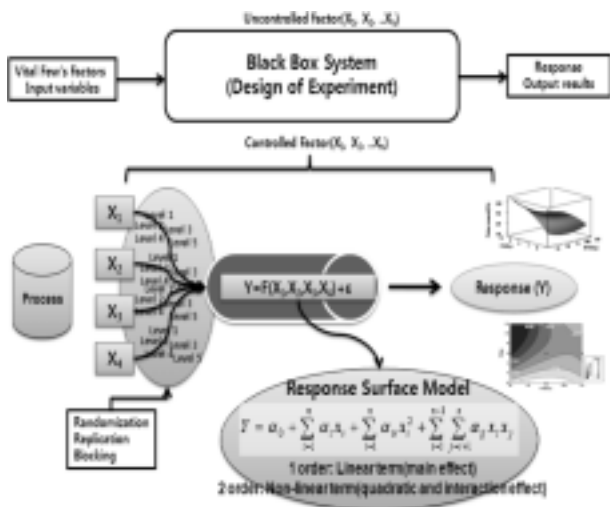


Fig. 2. Schematic of the "Black Box" process and response surface model.<sup>20)</sup>

할 수 있다. Fig. 2처럼 수많은 통계가능하거나 통제 불가능한 요인들에 의해 최적의 반응조건을 찾는 데 사용되고 반응변수에 곡률이 존재할 때 반응표면설계를 이용한다.<sup>12)</sup>

즉, 다양한 input 변수(X's)를 직접 조작하고 output 변수(Y's)에 미치는 그 효과(영향)를 관찰하는 일련의 체계화된 실험설계 기법이다. 실험계획의 절차는 다음 Fig. 3과 같이 8단계로 1) 문제의 인식과 제시, 2) 반응특성치의 선택, 3) 인자 및 수준의 선택, 4) 실험설계, 5) 실험의 실시, 6) 데이터의 통계적 분석, 7) 모델식 구축, 8) 최적의 조건 수립 등으로 이루어져 있다. 본 실험에 사용된 3개 인자는  $X_1$ : Fe(II) concentration,  $X_2$ :  $H_2O_2$  concentration,  $X_3$ : pH 이고  $2^3$  요인배치법(Factorial design)을 토대로 Fig. 4 및 Table 3과 같이 수행하였다. 본 연구에서 요인점(Factorial point) 4개, 축점(Axial point) 4개 및 중심점(Center point) 1개 지점을 토대로 실험을 수행하였으며 중심점의 경우 반복의 원리에 따라 3회 반복 수행하였다. 본 연구에서 설계된 조건들은 세 가지 원리 및 가정아래 수행하게 되는데 첫째, 랜덤화의 원리(Randomization) 둘째, 반복 실험의 원리(Replication) 셋째, 블록화의 원리(Blocking)에 의해 수행되어진다.

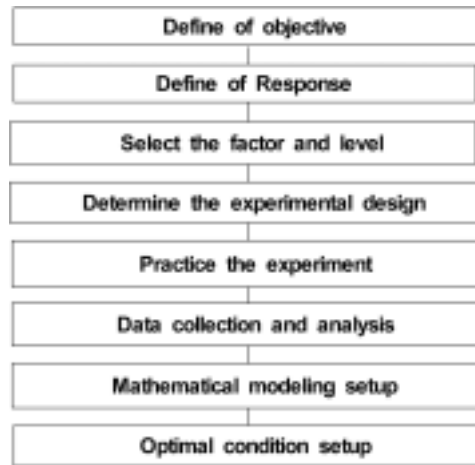


Fig. 3. Procedure for design of experiment(DOE).

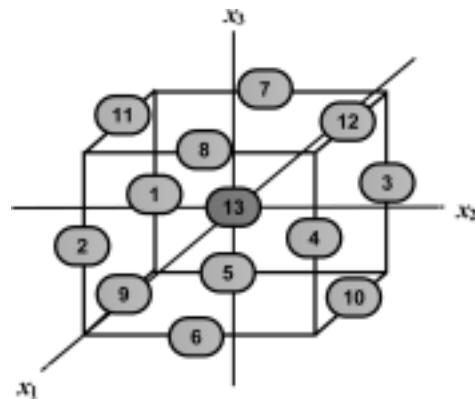


Fig. 4. Experimental regions in  $k=3$  coded variables along with the coordinates( $x_1, x_2, x_3$ ) of the design points using a Box-Behnken design.

**Table 3.** Box-Behnken design for experiment

	Code	Explanatory Variables		
		Fe(II)(mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH
Max. level	+1	0.020	0.20	7
Central level	0	0.011	0.11	5
Min. level	-1	0.002	0.02	3

Run	Coded factor			decoded factor			Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ratio
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	-1	-1	0	0.002	0.02	5	0.1000
2	1	-1	0	0.020	0.02	5	1.0000
3	-1	1	0	0.002	0.20	5	0.0100
4	1	1	0	0.020	0.20	5	0.1000
5	-1	0	-1	0.002	0.11	3	0.0182
6	1	0	-1	0.020	0.11	3	0.1818
7	-1	0	1	0.002	0.11	7	0.0182
8	1	0	1	0.020	0.11	7	0.1818
9	0	-1	-1	0.011	0.02	3	0.5500
10	0	1	-1	0.011	0.20	3	0.0550
11	0	-1	1	0.011	0.02	7	0.5500
12	0	1	1	0.011	0.20	7	0.0550
13	0	0	0	0.011	0.11	5	0.1000
14	0	0	0	0.011	0.11	5	0.1000
15	0	0	0	0.011	0.11	5	0.1000

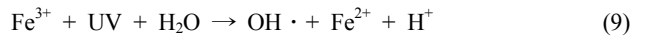
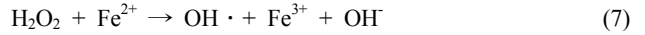
우선 랜덤화의 원리는 실험을 수행한다는 것은 실험을 수행함에 있어서 실험순서가 랜덤하게 정해져야 한다는 것으로 랜덤하게 실험이 수행되지 못하면 실험 인자로 고려한 인자 외의 다른 숨겨진 인자(주로 시간에 의존하는)가 실험에 중요한 영향을 미칠 수 있다.

반복 실험과 반복 관측은 동일한 실험 조건에 대해 반복적으로 실험을 시행하는 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 미치는 지를 좀 더 정밀하게 추정하고자 하는 방법으로 블록화 원리를 적용하게 된다. 본 실험 위 3가지 실험설계 원리를 토대로 실험을 수행 한 실험결과는 Computer program인 RSREG(SAS: statistical analysis system, SAS institute U.S.A), RSREG(STS: statistica 9.0, StatSort USA) for window를 이용하여 모델의 해석 및 구현을 수행하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 반응표면분석에 의한 반응모델 추정 및 변동성 분석

박스-벤켄법에 의해 설정된 조합에 따라 식 (7)~(9) Photo-Fenton 산화 반응에 따라 OH· 형성으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 광분해 반응(photo-lysis)과 ferric ion의 광 환원(photo-reduction) 반응으로 축산폐수의 COD<sub>Cr</sub>을 제거하여 측정 분석한 결과는 다음 Table 4에 제시되었다.<sup>11,21,22)</sup>



이 자료를 통해 RSREG(SAS 8.0: statistical analysis system, SAS institute U.S.A)로 분석한 결과 Model에 대한 유의확률이 p < 0.001로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈으며 관측점들의 변동을 표본회귀선이 얼마나 잘 설명해 주는가를 상대적으로 나타내는 결정계수(coefficient of determination; R<sup>2</sup>)인 R<sup>2</sup>값도 0.96로 종속변수 변이의 96%를 설명이 가능한 매우 높은 기여율을 보였다(Table 4). 또한 Table 3에서 제시한 변수들의 단위를 고려하지 않은 원래변수를 적용한 경우와 단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 코드화시켜 통일된 변수로 적용하여 산출 한 각 반응 Model은 다음 식 (10), (11)과 같다

Parameter estimate from coded data

$$y = 79.3 + 15.61x_1 - 7.31x_2 - 4.26x_3 - 18\chi_1^2 - 10\chi_2^2 - 11.9\chi_3^2 + 2.49\chi_1\chi_2 - 4.4\chi_2\chi_3 - 1.65\chi_1\chi_3 \quad (10)$$

Parameter estimate from uncoded data

$$Y = -51.1 + 6746X_1 + 279X_2 + 31X_3 - 222377X_1^2 - 1237X_2^2 - 2.97X_3^2 + 3071X_1X_2 - 24.4X_2X_3 - 91.53X_1X_3 \quad (11)$$

**Table 4.** Experimental results of the Box-Behnken design

Run	Coded factor			Yield	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y(M)	Y(P)
1	0.002	0.02	5	44.5	45.3
2	0.020	0.02	5	70.6	71.2
3	0.002	0.20	5	27.2	26.9
4	0.020	0.20	5	63.4	62.8
5	0.002	0.11	3	35.4	36.3
6	0.020	0.11	3	70.1	70.9
7	0.002	0.11	7	32.5	31.9
8	0.020	0.11	7	60.3	59.1
9	0.011	0.02	3	66.7	64.1
10	0.011	0.20	3	58.6	59.3
11	0.011	0.02	7	65.0	64.6
12	0.011	0.20	7	39.5	42.6
13	0.011	0.11	5	79.3	79.2
14	0.011	0.11	5	79.5	79.2
15	0.011	0.11	5	79.5	79.2

Note : Y(M) - Measured data, Y(P) - Predicted data

**Table 5.** Regression analysis and response surface model fitting(ANOVA) for Photo-Fenton Oxidation of livestock wastewater

Source	DF <sup>a)</sup>	Sum of Squares <sup>b)</sup>	F-value <sup>c)</sup>	Prob>F <sup>d)</sup>
Model	9	4458	133.27	0.0001
Linear	3	2509	225.02	0.0001
Quadratic	3	1836	164.65	0.001
Crossproduct	3	113	10.14	0.0096
Total Error	5	18.58		
R <sup>2</sup>	0.96			
Adjust R <sup>2</sup>	0.94			

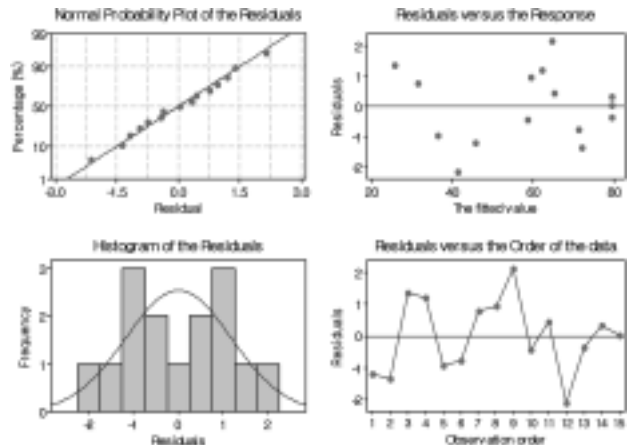
<sup>a)</sup> DF: Degree of freedom, <sup>b)</sup> Seq SS: Sum of squares, <sup>c)</sup> F value = MSR/MSE, <sup>d)</sup> The p-value defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

또한 전체 모델의 적합성 외에 Table 5의 회귀분석(종속변수와 독립변수 관계) 및 분산분석(각 처리 data의 변동성 관계)을 통해 전체 모델에 어떻게 영향을 주는지를 파악하기 위하여 분산분석을 수행한 결과 1차항 중 선형(linear)항은 모델  $p < 0.01$ 로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈고 순수이차항(Quadratic) 및 교차항(Crossproduct) 또한 모두  $p < 0.01$ 로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈다. 또한 Table 6의 결과로부터 F-검정(등분산 원리; 회귀제곱평균(MSR)/잔차제곱평균(MSE)을 통하여 주 효과 항(선형 항)은 각 요인들에 의한 편차제곱 합이 다른 어떠한 요인에 의해 나타나는 편차제곱의 합보다도 월등히 우세함을 보여주고 있다. 이는 Table 5의 결과는 실험적인 오류나 측정오류 그리고 그 밖의 숨어 있는 요인들에서 발생하는 오차(Residual Error)들에 기인하는 변동이 주 효과(선형 항)에 비해 현저히 작으므로 이 실험에서 나타난 측정값에 대한 대부분의 변동은 주 효과(선형효과)로부터 기인한다는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 추정된 회귀모형이 분산분석을 통해 매우 유용한 결과를 도출하였다.

4.2. 반응모델에 대한 오차항 분석(잔차분석)

반응표면분석을 통해 얻어진 식 (10), (11)의 모형의 오차항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모형의 적합정도를 판단하기 위하여 다음 Fig. 5에서 제시하였다. 종속변수의 실제값과 회귀식에 의한 추정값과의 차이가 있기 마련이며, 이 차이를 잔차(residual :  $e_i = y_i - \hat{y}_i$ )라고 부른다. 잔차분석은 Photo-Fenton 산화공정에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과 분산, 상호독립성 그리고 독립변수 x와 y 사이의 관계가 선형관계 조건을 가정 아래 판단하게 된다.

Fig. 5의 결과 (a) 정규 확률도에서 모든 데이터들이 잔차 -2와 2 사에 직선적으로 분포됨에 따라 정규분포를 나타내었고 (b) 잔차-적합치의 경우 잔차분포가 이상적으로 0을 중심으로 분포되어 있다. 또한 (c) 히스토그램을 통해 전형적인 정규분포를 보여주고 있고 (d) 잔차-데이터 순서의 경우 모든 관측치에서 잔차분포 -2와 2에서 데이터들



**Fig. 5.** Residual plot of model for error values.

이 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.

4.3. 주효과-교호작용에 의한 유의인자 및 조건 결정

Table 6은 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과를 제시하였다. Table 6에서 보여 주는 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, 순수이차항 및 교호항 등이 모델에 어떤 기여를 하는지를 확인 할 수 있다. 앞서 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 선형 효과(linear effect)를 나타내는 요인의 효과에서 Fe(II)( $x_1$ ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) 그리고 pH( $x_3$ ) 모두 1 차항(선형(주효과)) 각 수준의 평균의 차이가 양의 효과로 유의하게( $p < 0.001$ ) 모델에 기여하였으며 2차 비선형 효과(non-linear effect)에서 또한 각 요인의 기여도 및 유의성 검정에서 순수이차(quadratic)항은 모든 항 Fe(II)( $x_1$ ) × Fe(II)( $x_1$ ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) × H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) 그리고 pH( $x_3$ ) × pH( $x_3$ ) 등이 측정치 평균의 차이가 Table 6에서 제시한 것처럼 감소효과(antagonistic effect) 유의하게 작용하였다( $p < 0.0001$ ). 마지막으로 2차 비선형 효과(non-linear effect)를 나타내는 교호작용(상호작용)의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) × pH( $x_3$ ) 조건만 음의 효과로 유의하게 전체 모델에 기여하였다( $p < 0.001$ ). 식 (7)에 나타난 바와 같이 Fenton 산화를 통해 얻어진 OH radical의 양은 pH에 의해 영향을 받는다. 하지만 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정은 식 (8)과 같이 pH 조건에 독립적인 것으로 알려져 있다.<sup>22)</sup> 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Fe(II)의 화학양론적 몰비(stoichiometric molar ratio)에 따라 반응하여 OH radical을 생성하기 때문에 적절한 투입량을 산출하거나 이

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

Source	Term	Factor effect	Prob>F	Significance <sup>a)</sup>	Effect <sup>b)</sup>
Intercept	$\beta_0$	-7.23	<b>0.0008</b>	○	(-) A
Linear (main effect)	$x_1$	18.1	<b>0.0001</b>	○	(+) S
	$x_2$	7.49	<b>0.0007</b>	○	(+) S
	$x_3$	12.9	<b>0.0001</b>	○	(+) S
Quadratic (interaction)	$x_1^2$	-19.8	<b>0.0001</b>	○	(-) A
	$x_2^2$	-11.0	<b>0.0001</b>	○	(-) A
	$x_3^2$	-13.0	<b>0.0001</b>	○	(-) A
Crossproduct (interaction)	$x_1x_2$	2.84	0.0361	×	(+) S
	$x_2x_3$	-5.03	<b>0.0040</b>	○	(-) A
	$x_1x_3$	-1.88	0.1185	×	(-) A

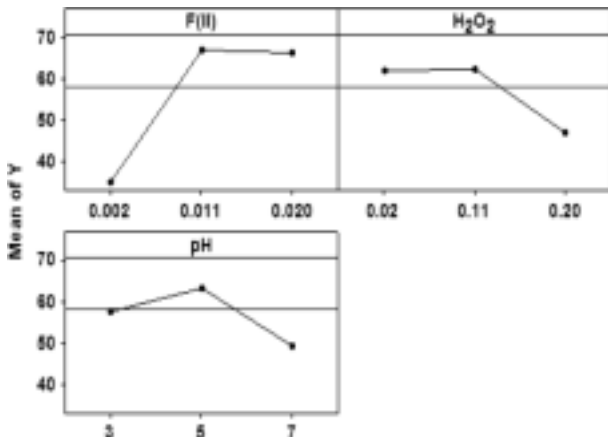
<sup>a)</sup> Indicates that the term was significant at 1%(p-value)

<sup>b)</sup> (+) : Synergistic effect in factor effect

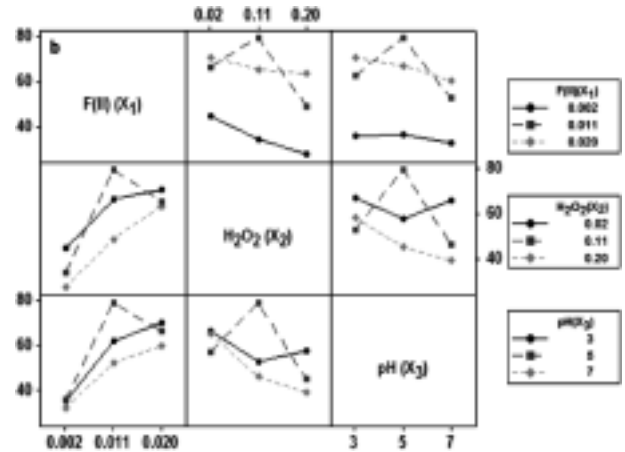
(-) : Antagonistic effect in factor effect

들 관계를 정량적으로 평가하기란 매우 힘들다. 기존 연구자들은 단순히 1차원적인 그래프 상에 산점도를 그려 X(Fe(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH)와 Y(결과값)에 대한 해석으로 최대 몰비 및 최적의 조건으로 해석하였다. 하지만 이런 해석들은 변수간 혹은 변수와 결과 값의 관계를 명확하고 객관적으로 해석하기 불가능하기 때문에 서로 교호작용하는 변수간의 관계를 정량적으로 평가하기 위해서는 Fig. 6 및 7과 같이 주효과와 교호작용을 평가해야 한다.

Fig. 6과 7은 Table 6의 실험설계 조건과 결과에 대한 선형 및 비선형 효과의 차이를 계산하여 도표화된 것으로 1차 선형효과에서 Fe(II)( $x_1$ ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) 그리고 pH( $x_3$ )에서 0.011 mM, 0.11 mM, 5에서 가장 높은 효과를 보였으며 인자의 유의 순위는 Fe(II)( $x_1$ ) > pH( $x_3$ ) > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ )로 나타났으며 2차 비선형 효과에서는 Fe(II)( $x_1$ ) × H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) × pH( $x_3$ ) 그리고 Fe(II)( $x_1$ ) × pH( $x_3$ ) 등은 pH( $x_3$ ) 5에서 Fe(II)( $x_1$ ) 0.011 mM × H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) 0.11 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) 0.11 mM에서 Fe(II)( $x_1$ ) 0.011 mM × pH( $x_3$ ) 5 그리고 Fe(II)( $x_1$ ) 0.011 mM에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $x_2$ ) 0.11 mM( $x_2$ ) × pH( $x_3$ ) 5에서 각각 가장 높은 인자의 효과를 보여주었다.



**Fig. 6.** Main effect plot for Y(% of COD<sub>Cr</sub> removal).

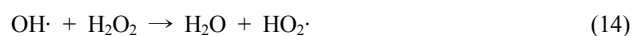


**Fig. 7.** Interaction effect plot for Y(% of COD<sub>Cr</sub> removal).

#### 4.4. 3D 및 2D 반응곡선 그래프에 의한 Photo-Fenton 산화 분해특성 평가

Fig. 8 및 9의 3차원 반응표면 그래프와 2차원 등고선 그래프를 통해 산화반응 시간에 따른 Fe(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 pH가 축산폐수 COD<sub>Cr</sub> 제거율에 미치는 영향을 원래부호 변수로 각 조건별 처리효율을 제시하였다. 3차원 및 2차원 그래프를 통해 Fe(II)와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 pH 그리고 Fe(II)와 pH에 대한 관계모두 상호작용이 뚜렷하게 나타났다. 우선 Fig. 9의 2D contour 그래프로부터 Fe(II)( $X_1$ )와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $X_2$ )의 조합에서는 Fe(II)( $X_1$ )은 0.01~0.02 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $X_2$ )은 0.03~0.12 mM에서 최적범위를 보였다. Fe(II)( $X_1$ )와 pH( $X_3$ )의 조합에서는 Fe(II)( $X_1$ )은 0.01~0.02 mM, pH( $X_3$ )은 3.6~5.6 그리고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>( $X_2$ )와 pH( $X_3$ )의 조합에서는 0.03~0.12 mM와 3.6~5.6에서 최적 범위를 보였다. 만약 Fe(II)을 0.02 mM 보다 많은 과량으로 주입할 경우 반응 도중에 수산화철(Fe(OH)<sub>3</sub>)이 다량 생성되어 철염자체가 scavenger로 작용하여<sup>23,24)</sup> UV의 조사에 영향을 미치게 되어 반응에 영향을 줄 수 있으며 Fe(II)을 0.03 mM 이하의 소량으로 주입할 경우 오염물질을 효과적으로 분해시키지 못하거나 일정한 수준의 제거효율을 얻기 위해서는 처리시간이 증가되어 공정의 효율성이 저하될 것으로 판단된다.

과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)는 전자수용체로서 식 (12)에 나타낸 바와 같이 전자와 반응하여 유기성 오염물질을 무기화시킬 수 있는 OH 라디칼을 형성한다. 과산화수소가 300 nm 이하의 자외선을 흡수하게 되면 식 (13)에 나타낸 바와 같이 OH 라디칼로 전환된다.



그렇지만 과산화수소의 농도가 0.12 mM 이상으로 너무 높으면 자기분해와 식 (14)에서와 같이 OH 라디칼의 재결

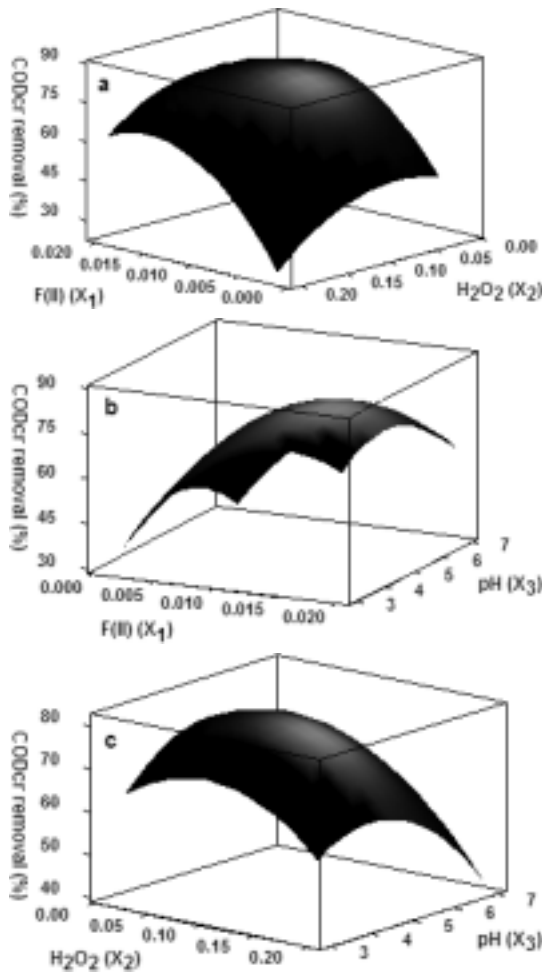


Fig. 8. Response surface contour plot(3D) of COD<sub>Cr</sub> removal (%) in Decoded value. The contour plots represent the effect of the significant variables and their interaction in the response variable.

함이 일어나게 되어 반응에 대한 효율이 감소하게 된다. Photo-Fenton 공정에서 pH는 산화전위와 pH값의 상관관계( $E^0 = 2.8 \text{ V}$  and  $E^{14} = 1.95 \text{ V}$ )로 말미암아 OH 라디칼의 산화전위에 중요한 영향을 미친다.<sup>25)</sup> 또한 철염의 존재형태가 pH값에 크게 영향을 받기 때문에 처리효율에 있어서 pH가 중요한 영향을 미친다고 보고하고 있다. 본 연구에

서는 pH 3.6 이하의 낮은 pH 영역에서 철염이  $\text{Fe}^{3+}$ 의 형태로 주로 존재하여  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원될 때 발생하는 OH 라디칼의 양이 감소되고 pH 5.6 이상에서는 수산화철의 침전물이 형성되어 자외선의 흡수가 방해를 받고  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원되는 철이온의 양이 감소되어 처리효율이 떨어지는 것으로 판단된다.

#### 4.5. Photo-Fenton 산화조건 최적화

Photo-Fenton 산화반응에서 반응조건은 각각의 조건에 따라 복잡하게 상호작용을 하기 때문에 Table 6에서 반응치와 반응인자와의 관계 및 곡률효과의 파악 등을 우선 분석하지만 최적의 조건을 찾기란 매우 난해하다. 이것은 원래모형에는 일차항뿐만 아니라 교호작용을 나타내는 2차 항이 포함되어 있기 때문이다. 따라서 이런 문제점을 극복하고  $\text{Fe(II)}(X_1)$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2(X_2)$  그리고  $\text{pH}(X_3)$ 의 정상점을 찾아 주는 정준 분석(canonical analysis)을 수행하였고 그 결과는 다음 Table 7에 제시하였다. 정준분석을 수행한 결과  $\zeta$ 가 최대점(maximum point)으로 나타났으며 이는 Table 7에서 Y의 고유치(Eigenvalues)가 부호가 서로 같기 때문에 우리가 찾은 정상점은 최대점으로 나타나 원래 우리가 찾고 싶었던 최적해, 즉, 반응 최대점의 좌표를 구하였으며 이 때 적합된 반응모형을 정준형식으로 변화하면 다음 식 (15)와 같다.

$$\hat{y} = 83.93 - 8.33w_1^2 - 13.33w_2^2 - 18.24w_3^2 \quad (15)$$

또한 정준분석을 통해 정상점의 위치를 파악한 후 실제 우리가 원하는 최적의 조건을 찾기 위해서는 앞서 설명한 식 (3)과 같이 반응표면 함수를 각 변수에 대한 편도함수를 0으로 놓고 풀 식은 다음 식 (16)~(18)와 같다. 따라서 원래 변수에 대한 곡률반경 0에서 1까지 능선분석(ridge analysis)을 수행한 결과는 Table 8에 제시하였다. Table 8의 결과로부터 정상점이 최대점에서 반경 0에서 1까지 좌표를 분석한 결과 최대점에서 추측한 반응값은 84%로 나타나 그 때 최적의 반응조건들은  $\text{Fe(II)}(X_1) = 0.0146 \text{ mM}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2(X_2) = 0.0867 \text{ mM}$  그리고  $\text{pH}(X_3) = 4.704$ 로 나타났다.

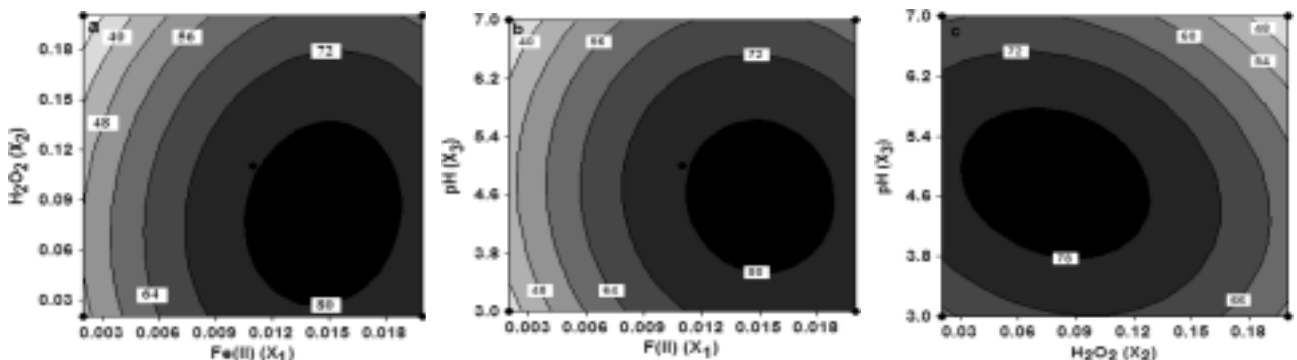


Fig. 9. Response surface contour plot(2D) of COD<sub>Cr</sub> removal(%) in Decoded value. The contour plots represent the effect of the significant variables and their interaction in the response variable.



**Table 7.** Canonical analysis of response surface model

Eigenvalues	Eigenvectors		
	$x_1(\text{Fe(II)})$	$x_2(\text{H}_2\text{O}_2)$	$x_3(\text{pH})$
-8.333	0.15233	0.8233	-0.5468
-13.34	0.00041	0.5533	0.8330
-18.24	0.9883	-0.1271	0.0839

Stationary point: maximum point

**Table 8.** Estimated Ridge of Maximum Response for Y

Coded Radius	Estimated Response	standard Error	Uncoded Factor values		
			$X_1(\text{Fe(II)})$	$X_2(\text{H}_2\text{O}_2)$	$X_3(\text{pH})$
0.0	79.30	1.010	0.0110	0.0110	5.000
0.1	80.90	1.007	0.0118	0.1061	4.950
0.2	82.16	0.998	0.0125	0.1020	4.894
0.3	83.08	0.984	0.0133	0.0974	4.834
0.4	83.66	0.967	0.0140	0.0924	4.770
0.5	83.92	0.949	0.0146	0.0867	4.704
0.6	83.85	0.934	0.0152	0.0800	4.641
0.7	83.47	0.926	0.0157	0.0730	4.583
0.8	82.78	0.930	0.0161	0.0641	4.555
0.9	81.80	0.953	0.0164	0.0537	4.561
1.0	80.57	1.007	0.0166	0.0419	4.616

$$\left[ \frac{\partial F_{\text{COD}}}{\partial X_1} \right]_{X_2, X_3} = 0 \tag{16}$$

$$\left[ \frac{\partial F_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\partial X_2} \right]_{X_1, X_3} = 0 \tag{17}$$

$$\left[ \frac{\partial F_{\text{pH}}}{\partial X_3} \right]_{X_1, X_2} = 0 \tag{18}$$

따라서 능선분석을 통해 최적의 산화조건 및 반응조건을 얻을 수 있었고 예측식의 검증에 위해 최적조건을 이용하여 각각 식에 대입한 결과 Table 9에 제시되었다. Table 9의 결과에서 보듯이 본 예측식과 실측치는 신뢰범위 오차 2% 범위 내에서 정확도를 보였다.

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

Optimal conditions	Stationary point	Predicted value(%) <sup>a)</sup>	Observed Value(%) <sup>b)</sup>	Error(%)
$X_1 = 0.0146 \text{ mM}$ $X_2 = 0.0867 \text{ mM}$ $X_3 = 4.7$	Maximum	$84 \pm 0.015$	$82.2 \pm 1.3$	$> \pm 2$

<sup>a)</sup> Predicted using ridge analysis of response surface quadratic model.  
<sup>b)</sup> Mean  $\pm$  standard deviation of triplicate determinations from different experiments

#### 4.6. 고찰

본 연구는 반응표면분석법을 이용하여 1단계 화학적 응집과 연계된 2단계 Photo-Fenton 산화공정에서 실험을 수행하였다. 하지만 환경공정에서 실험을 통한 최적화 도출시 주요 변수들은 대략 10개 정도 포함되어 있으며 이들 변수들을 객관적으로 설계하여 변수간 관계 및 변수와 반응간의 관계를 찾아 해석하고 최적의 조건들을 찾기란 힘든 작업이다. 본 연구는 초기 유입수 농도가 매우 불규칙적이고 변동성이 포함된 실제 축산폐수를 대상으로 수행하였으며 초기 실험조건에서 일정한 조건을 유지하기가 매우 어려웠다. 하지만 본 연구는 Pilot 실험조건이 아닌 Lab scale의 실험을 수행하였고 원래 실험계획법에 의한 최적화는 초기 lab scale에서 시작하여 얻은 결과물을 이용하여 최종적으로 실제 현장에 적용하는 것이다. 기존 대부분 연구자들은 환경공정에서 실험을 수행할 때 제약 조건에서 모든 변수는 고정하고 한 가지 변수 내에 수준(level)을 변화하여 수행했던 OFAT(one factor at a time) 방법과 달리 모든 변수들 내 모든 수준들을 램덤화, 반복성 및 블록화 원리에 따라 등간격 배열에 의한 MFAST(multi-factor at the same time) 방법으로 수행되어졌다.

또한 이런 연구를 통해 향후 신규로 환경설비 및 환경 관련 공정을 설계하고자 할 때 과학적이고 체계적인 실험계획을 통하여 커다란 설비투자 없이 공정의 핵심인자를 규명하고 다양한 인자들의 반응치(response)에 영향을 미치는 관계를 모형과 함께 원인 분석하거나 최적화(optimization)를 수립한다면 초기 실험부터 발생하는 다양한 불확실성(uncertainty)을 정확하게 파악하고 제어한다면 비용(cost) 및 시간(time) 등 리스크(risk)를 줄이고 공정의 효율도 극대화시킬 것으로 판단된다.

#### 5. 결론

화학적 응집공정과 연계된 Photo-Fenton 산화공정을 이용하여 축산폐수 제거 실험을 수행하였으며 이 때 Photo-Fenton 산화공정 반응은 크게 3가지 요인  $\text{Fe(II)}(X_1)$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2(X_2)$  그리고  $\text{pH}(X_3)$ 에 지배받기 때문에 이들 산화조건의 특성을 파악하고 분석하여 최적의 반응(결과)을 도출하고자 박스-벤켄법(Box-Behnken method)을 이용한 결과 다음과 같다.

1) Photo-Fenton 산화공정에서 반응표면분석법에 의한 수학적 및 통계학적 분석에 의해 도출된  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  제거율에 대한 모델 예측식은 유의확률이  $p < 0.01$ 로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈고 또한 결정계수인  $R^2$ 값도 0.96로 종속변수 변이의 96%를 설명이 가능한 매우 높은 기여율을 보였다.

2) 모형에 대한 유의성 검정결과 주 효과(main effect-linear term), 순수이차항(quadratic term) 그리고 교호항(cross-product)은 유의수준( $\alpha$ )이 1% 보다 낮아 유의적 차이를 보였고 또

한 F-검정 결과 선형효과(주 효과)>순수이차 효과>제곱항순으로 전체 모델에 기여하는 것으로 확인되었다.

3) 반응모델의 잔차분석 결과 정규성(normality), 등분산성(equal variation), 독립성(independence), 선형성(Linearity) 등을 모두 만족하여 모형에 문제가 없는 것으로 나타났다.

4) 반응모델의 인자들에 대한 주 효과 및 교호작용에 대한 유의성 검정결과 주효과(선형효과(linear effect))에서 Fe(II) ( $x_1$ ),  $H_2O_2(x_2)$  그리고 pH( $x_3$ ) 모두 1차항(선형(주효과)) 각 수준의 평균의 차이가 양의 효과로 유의하게( $p < 0.001$ ) 모델에 기여하였으며 2차 비선형 효과(non-linear effect)에서는 순수이차(quadratic) 항은 모든 항 Fe(II)( $x_1$ ) × Fe(II)( $x_1$ ),  $H_2O_2(x_2) \times H_2O_2(x_2)$  그리고 pH( $x_3$ ) × pH( $x_3$ ) 등이 측정치 평균의 차이가 감소효과 유의하게 작용하였다( $p < 0.0001$ ).

5) 또한 2차 비선형 효과(non-linear effect)를 나타내는 교호작용(상호작용)의 경우  $H_2O_2(x_2) \times pH(x_3)$  조건만 음의 효과로 유의하게 전체 모델에 기여하였다( $p < 0.05$ ).

6) 정준분석을 통해 Photo-Fenton 산화공정의 최적화를 도출한 결과 전체 모델에서는 정상능선체계가 최대점(maximum point)으로 나타났고 능선분석을 통하여 최대점(maximum point)에서 최대 반응값은 COD<sub>Cr</sub> 제거율이 84%으로 나타나 그 때 최적의 반응조건들은 Fe(II)( $X_1$ ) = 0.0146 mM,  $H_2O_2(X_2)$  = 0.0867 mM 그리고 pH( $X_3$ ) = 4.704로 나타났다.

7) 본 예측식 모형은 COD<sub>Cr</sub> 제거율 오차범위 2%에 근접하게 결과를 도출할 수 있었다.

## 참고 문헌

- 이순영, 조홍식, 원찬희, "Phanerochaete chrysosporium PSBL-1을 이용한 축산폐수와 하수의 연계처리," 대한환경공학회지, **28**(3), 286~292(2006).
- Artan, N., Orhon, D., "The effects of Reactor Hydraulics on the Performance of Activated Sludge System. II-The Formation of Microbial Products," *Water Res.*, **23**, 1511~1519(1989).
- Chudoba, J., "Quantative Estimation in COD of Refractory Organic Compounds Produced by Activated Sludge Microorganism," *Water Res.*, **19**, 37~45(1985).
- Orhon, D., Artan, N., Cimtüt, Y., "The concept of soluble residual product formation in the modeling of activated sludge," *Water Sci. Technol.*, **21**, 339~345(1989).
- 이상호, 문혜진, 김유미, "펜톤 산화 방법에 따른 염색폐수 처리 효율 향상에 관한 연구," 대한환경공학회지, **25**(1), 87~93(2003).
- 원찬희, 차승현, 이순영, "펜톤산화 및 백색부후균을 이용한 축산폐수 중의 난분해성 물질의 제거," 대한환경공학회지, **25**(6), 670~675(2003).
- 최용수, 홍석원, 권기환, 정일호, "축산폐수 생물학적처리수의 후처리를 위한 물리·화학적 단위 공정 비교," 한국물환경학회지, **20**(2), 110~119(2004).
- 이재원, 송영채, 우정희, 박홍석, 김종오, "축산폐수의 혐기성 생분해도 증진을 위한 펜톤산화 전처리," 대한환경공학회 2004년 춘계학술연구발표회, pp. 462~469(2004).
- 조창우, 유재웅, 정팔진, "응집 및 Fenton 산화공정을 연계한 축산폐수처리에 관한 연구," 한국물환경학회지, **20**(6), 610~614(2004).
- 이병호, 김성혁, "고농도 오존을 적용한 DOF와 PO2 시스템의 축산폐수처리," 대한환경공학회지, **27**(11), 1162~1167(2005).
- 박재홍, 장순웅, 조일형, "Photo-Fenton 공정을 이용한 축산폐수처리시 운전인자의 최적조건," 한국물환경학회지, **21**(3), 284~288(2005).
- Box, G., Hunter, W.G., *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, Wiley(1987).
- Florence, B. M., Edith, P. C., Andre, M. B., Esther, O., "Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations," *J. photochem. photobiol. A: Chem.*, **108**, 65~71(1997).
- Kincl, M., Turk, S., Vrečer, F., "Application of experimental design methodology in development and optimization of drug release method," *Int. J. Pharm.*, **34**(3), 233~233(2005).
- 곽재섭, "평면연삭에서 가공특성 평가 및 반응표면모델 개발," 대한기계학회논문집, **29**(4), 614~623(2005).
- 조일형, 박재홍, 김영규, 이흥근, "반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건 최적화," 한국물환경학회지, **19**(3), 257~270(2003).
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영환, 조경덕, "화학적 응집 공정에서 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구," 한국물환경학회지, **23**(1), 111~121(2007).
- Cho, I. H., Zoh, K. D., "Photocatalytic Degradation of azo dye(Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and Modeling using a Response Surface Methodology (RSM) based on the central composite design," *Dye and Pigments*, **75**(3), 533~543(2007).
- 성내경, 실험설계와 분석, 자연아카데미(1988).
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영환, 조경덕, "실험계획법 중 Box-Behnken(박스-벤켄)법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화," 대한환경공학회지, **28**(9), 917~925(2006).
- 조일형, 고영립, 이소진, 이흥근, 조경덕, "Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색폐수의 처리에 관한 연구," 한국환경위생학회지, **26**(4), 29~37(2000).
- Kang, Y., Hwang, K. Y., "Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process," *Water Res.*, **33**, 2786~2790(2000).

23. Walling, C., "Fenton's Reagent Revisited," *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125~131(1975).
24. Lee, H., Shoda, M., "Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method," *J. Hazard. Mater.*, In press(2007).
25. Kim, S. M., Geissen, S. U., Vogelpohl, A., "Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction," *Water Sci. Technol.*, **35**, 239~248(1997).