

## 《原著》

## 가축 사체 매몰지 침출수 처리를 위한 Fenton 산화공정의 최적조건

안상우<sup>1</sup> · 정영철<sup>1</sup> · 유지영<sup>1</sup> · 민지은<sup>2</sup> · 이시진<sup>3</sup> · 박재우<sup>1\*</sup><sup>1</sup>한양대학교 건설환경공학과<sup>2</sup>한라산업개발(주) 환경연구소<sup>3</sup>경기대학교 환경에너지시스템공학과

## Optimal Condition of Operation Parameter for Livestock Carcass Leachate using Fenton Oxidation Process

Sang-Woo An<sup>1</sup> · Young-Cheol Jeong<sup>1</sup> · Ji-Young Yoo<sup>1</sup> · Jee-Eun Min<sup>2</sup> · Si-Jin Lee<sup>3</sup> · Jae-Woo Park<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Department of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University<sup>2</sup>R&D Center, Halla Energy & Environment<sup>3</sup>Department of Environmental & Energy system Engineering, Kyonggi University

## ABSTRACT

Outbreak of animal infectious diseases such as foot-and-mouth disease, avian influenza are becoming prevalent worldwide. For prevent the further infection, tremendous numbers of the infected or culled stocks are buried around farm. This burial method can generate a wide range of detrimental components such as leachate, nutrient, salt, and pathogenic bacteria, consequently. In this study, for the stabilization of livestock carcasses leachate, advanced oxidation processes utilizing the Fenton reaction was investigated in lab-scale experiments for the treatment for COD<sub>Cr</sub> of livestock carcass leachate. COD<sub>Cr</sub> reduction by the Fenton oxidation was investigated response surface methodology using the Box-Behnken methods were applied to the experimental results. A central composite design was used to investigate the effects of the independent variables of pH ( $x_1$ ), dosage of FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O ( $x_2$ ) and dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $x_3$ ) on the dependent variables COD<sub>Cr</sub> concentration ( $y_1$ ). A 1 M NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was using for pH control, FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O was used as iron catalyst and NaOH was used for Fenton reaction. The optimal conditions for Fenton oxidation process were determined: pH, dosage of FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O and dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were 3, 0.6 g (0.0151 M) and 7 mL(0.259 M), respectively. Statistical results showed the order of significance of the independent variables to be pH > initial concentration of ferrous ion > initial concentration of hydrogen peroxide.

**Key words :** Animal carcass, Advanced oxidation process, Fenton oxidation, Leachate, Response surface methodology

## 1. 서 론

근래에 전 세계적으로 조류인플루엔자와 구제역과 같은 각축전염병의 만연으로 경제적 손실 및 국민의 건강과 직결된 사회적 부담을 안고 있다(Kim et al., 2010). 우리나라에서 2010년 11월에 발병한 구제역 및 조류인플루엔자로 인한 매몰지는 2011년 3월 28일 현재 총 4,790개 소이며, 이중 경기도와 경상북도의 매몰지가 각각 2274개 소(47%)와 1128개소(24%)로 전체 매몰지의 71%에 해당

하는 것으로 조사되었다(Central Disaster and Safety Countermeasures Headquarters, 2011). 특히, 구제역은 우제류 동물에서 중요한 전염성 질병으로 국가 간 전파가 가능한 질병이며, 국제수역사무국(World Organization for Animal Health)에서 우역, 가성우역, 소, 해면상뇌증 등과 더불어 발생과 청정 상황에 대하여 특별히 관리하는 질병이다(Park et al., 2009).

가축 전염병이 발생하면 전염병의 확산을 방지하기 위하여 각 국가가 확보하고 있는 기술, 사회적 여건, 환경적

\*Corresponding author : jaewoopark@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2012. 9. 26 심사일 : 2012. 12. 17 게재승인일 : 2012. 12. 17

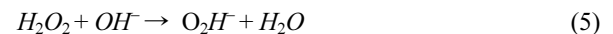
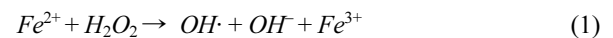
질의 및 토의 : 2013. 4. 30 까지

부하 등을 고려하여 살처분 된 가축 사체를 자국의 환경에 적합한 방법으로 처리하고 있다. 가축 살처분에 사용되고 있는 기술로는 주로 매몰 후 퇴비화, 소각, 매몰, 렌더링 등의 방법들이 사용되고 있으나, 우리나라에서는 농림수산식품부의 ‘가축전염병예방법’에 따라 상대적으로 신속하고 효율적으로 처리할 수 있는 매몰방법에 의한 처리방법을 선택하고 있는 실정이다(Martinez et al., 2009; Gwyther et al., 2011). 하지만 Kim et al. (2010)의 연구결과에서 지적하였듯이 매몰된 가축은 여러 가지 전염성 병원균을 가지고 있고 부패과정에서 다양한 환경오염물질의 발생과 가축 매몰 규정이 서로 상이한 부분이 있어 적용에 혼란을 야기하는 문제점을 내포하고 있는 실정이다(Kim et al., 2010; Ministry of Environment, 2010; Park, 2011; Nam et al., 2012).

가축 매몰지에서 발생하는 침출수는 매몰된 가축에서 발생하는 침출수인 1차 침출수와 그 외의 강우, 지하수 등의 환경에 영향을 받아 추가적으로 발생하는 2차 침출수로 구분된다. 1차 침출수는 사체 중량의 33%에 해당하며, 침출수의 50%는 매몰 후 일주일 내에 누출되어 최종적으로 2달이 소요되는 것으로 알려져 있다(MAF BioSecurity Authority, 2005). 이러한 침출수는 COD<sub>Cr</sub> 134,200 mg/L(Kim, 2011)와 TOC 5,056 mg/L(Williams et al. 2009)의 고농도 유기물로 구성되어 있으며, 대장균(*Escherichia. Coil*), 캄필로박터(*Campylobacter* sp.), 살모넬라(*Salmonella* sp.), 렙토스피라(*Leptospira* sp.), 크립토스포리디움(*Cryptosporidium* sp.)과 편모충(*Giardia*) 등을 포함한 수인성 원생 동물문(*Waterborne protozoa*) 등이 검출되고 있어(Williams et al., 2009; Murray et al., 2009; Kim et al., 2010), 가축 매몰지 인근의 환경 피해 및 국민 건강성에 피해를 줄 가능성이 존재한다.

난분해성 유기물과 병원성 유해미생물을 함유한 매우 복잡한 성상의 유기성 폐수의 화학적 산화처리에 고도산화공정(Advanced Oxidation Processes)이 전통적으로 사용되어 왔다. 고도산화공정은 두 가지의 산화제를 조합하는 형식, 촉매와 산화제를 결합하는 형식, 광촉매와 산화제를 UV와 결합하는 형식 등이 있으나, UV, 오존, 초음파 등을 사용하는 방식은 높은 에너지가 필요한 단점이 있다(Lopez et al., 2004; Park and Han, 2005). 하지만 Fenton 산화공정은 식 (1)에서 생성되는 OH radical이 식 (2)와 같이 유기물(R)과 반응하여 유기라디칼(R·)을 형성하고, 이 유기라디칼이 식 (3)과 식 (4)와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>나 용존산소와 반응하여 유기물을 산화시키는 공정으로, 염색폐수, 침출수, 축산폐수, 고분자 수지 함유 폐수, 토양

내 PAHs 등 다양한 환경 시료에 적용되고 있다(Kang et al., 2002, Martinez et al., 2003; Lopez et al., 2004; Martinez et al., 2003, Lim et al., 2008; Seong and Park, 2009; Wu et al., 2010). Fenton 산화공정은 일반적으로 산성 조건에서 효과가 우수한 것으로 알려져 있는데 이는 식 (5)에서와 같이 수산화 이온이 radical 형성을 방해하기 때문이다. 또한, Diao et al.(2004)가 연구한 살균공법 종류에 따른 병원성 미생물의 살균처리 효과에서 Fenton 산화공정에서 생성되는 강력한 OH radical은 세포의 용해와 더불어 세포막이 완전히 파괴되는 것으로 보고하였다.



하지만 Fenton 산화공정을 이용하여 고농도의 유기성 물질을 제거하기 위해서는 다양한 환경인자의 영향을 정량적으로 규명할 수 있는 방법이 필요하며(An et al., 2010b), 환경인자 중 불합리한 요소들을 제거하고 Fenton 산화공정의 적용에 따른 제거율을 예측하기 위해서는 실험 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화하거나, 이론적인 흡착 반응 모형연구에 많은 노력이 필요하다. 경험적 모형연구(Empirical Simulation)인 실험 model의 최적조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 사용되는 반응표면분석(Response Surface Methodology)은 제조업체의 품질관리 및 제조공정의 최적화뿐만 아니라 생물공정, 그리고 화학공정 등의 예측 및 최적화를 위한 연구가 이루어지고 있으나(An et al., 2010a; An et al., 2010b; Jo et al., 2008; Annadurai et al., 2008; Kumar et al., 2009), 가축 매몰지 침출수를 대상으로 한 Fenton 산화공정에서의 연구는 아직 미흡한 실정이다.

현재까지 국·내외적으로 가축 매몰지에서 발생하는 침출수에 대한 우려와 관심은 증대되고 있는 실정이며, 정부에서는 매몰지에서 발생하는 침출수를 인근 축산분뇨처리장 혹은 공공하수처리장으로 오염부하의 10% 내에서 연계처리를 하는 방안을 제시하였으나(Ministry of Environment, 2010), 매몰지 침출수의 유입부하는 가축분뇨처리장 및 공공하수처리장의 오염부하의 수에서 수백 배의 고부하로 인하여 공공처리장의 안정성에 영향을 줄

수 있다. 따라서 본 연구에서는 국내외적으로 연구되지 않은 매몰지 침출수를 대상으로 침출수로 인한 2차 환경피해를 방지하고 침출수의 연계처리 시 공공처리장의 안정성을 확보하기 위한 방안으로 Fenton 산화공정의 적용 가능성을 살펴보고자 하였다. 또한, Fenton 산화공정에서 매몰지 침출수 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 유의인자 선정 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는 것을 목적으로 실험을 수행하였다. 이를 위해서 실험계획법 중 Box-Behnken법을 적용하여 3요인 3수준 인자분석을 통하여 실험 인자 간 매몰지 침출수 내 COD<sub>Cr</sub> 제거에 미치는 효과를 분석하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 매몰지 현황 및 시료채취

본 연구는 2011년 경기도 이천에 조성된 A site와 B site의 돼지 살처분 매몰지를 대상으로 시료채취 및 분석을 실시하였다(Table 1). A site는 매몰 경과시점이 1주가 지난 매몰지로서 침출수 수집시설에서 시료를 채취하였으며, 유분 및 혈액으로 인하여 시료가 붉은 색을 띄었다. B site의 시료는 매몰 경과시점이 4주가 지난 매몰지로 매립지 내부에서 직접 양수하여 채취를 하였으며, 침출수는 가축 사체의 부패로 인하여 짙은 흑녹색을 나타내었다. 시료채취 장소의 상이점과 매몰경과시점의 차이로 인하여 A site와 B site의 COD<sub>Cr</sub>는 약 180,000 mg/L와 80,000 mg/L인 것으로 조사되었으나, COD<sub>Cr</sub>/BOD는 3.9와 2.7로 생물학적 분해가 가능한 유기성분이 A site 보다 B site가 큰 것으로 확인되었다. 하지만 영양염류인 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P는 유기성분에 비하여 큰 차이는 보이지 않았다.

### 2.2. 실험방법 및 분석방법

Fenton 반응 촉매제인 제1철염은 수산화 염화제일철(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Duksan Chem.)을, 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Junsei Chem.)는 35% 시약용 과산화수소를 사용하였으며, pH 조절은 1 M 수산화나트륨(NaOH, Duksan Chem.)과 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Duksan Chem.) 용액을 조제하여 조절하였다. 1차 침출수 최적화 Fenton 산화반응은 여러 반응조건을 동시에 비교 실험할 수 있는 Jar-tester를 이용하였으며, 교반속도는 200 rpm으로 고정하였다.

침출수 Fenton반응 최적화 실험을 위해 A site 침출수를 20배 희석한 실 폐수를 사용하였으며, Fenton 반응은 철염과 과산화수소를 주입함과 동시에 빠르게 반응이 일어나기 때문에 1 M 황산을 사용하여 초기 pH를 3~7로

**Table 1.** Physicochemical properties of leachate samples from swine carcass disposal A and B site

Item	Carcass disposal site	
	A site	B site
Location	Icheon, Kyunggi	Icheon, Kyunggi
Type of buried animal	Swine	Swine
Number of buried animal	5,800	5,300
pH	6.8	6.3
COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	181,304	79,734
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	46,375	29,375
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	5,800	4,700
PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	1,870	1,550

조절한 후 시료 200 mL에 철염과 과산화수소를 주입하고 1시간 동안 반응시켰다. 또한 침출수를 분해시킬 수 있는 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O의 Fe<sup>2+</sup>주입량(0.0025 M~0.0151 M; 0.1 g/200 mL~0.6 g/200 mL)과 과산화수소의 주입량(0.1665 M~0.4070 M; 3 mL/200 mL~11 mL/200 mL)도 변화시킴으로써 Fe<sup>2+</sup>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 최적의 몰 비와 주입량을 구하고자 하였다. Fenton 반응 중 Fe<sup>3+</sup>와 과산화수소의 반응에 의해 발생하는 수소 이온에 의해 pH 변화가 있을 것으로 예상하였지만 그 반응 속도가 매우 느려 철염과 과산화수소 주입 후에도 pH 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 실제 침출수를 이용한 최적조건 검증실험에서는 A site와 B site의 침출수를 별도의 희석 없이 부유물질만 제거하여 실험하였다.

Fenton 반응에 사용되는 Fe<sup>2+</sup>는 중성영역 이상에서는 수산화철의 형태로 침전되기 때문에 시료의 채취는 반응 시작 후 반응용기의 1/2지점에서 10 mL 채취한 직후 1 M 수산화나트륨을 이용하여 pH를 7~8 사이로 조절하여 더 이상 Fenton 반응이 일어나지 않도록 하였다. 0.45 µm syringe membrane filter(Whatman Inc.)를 이용하여 샘플에서 침전된 철염을 제거한 뒤 수질항목을 분석하였다. 원수 분석에 사용한 각 수질항목별 분석은 Standard Methods에 따라 수행하였다.

### 2.3. 반응표면 분석방법

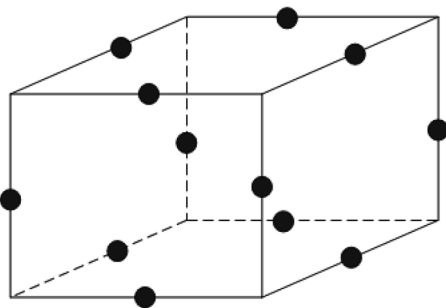
반응표면분석법을 이용하여 Fenton 산화공정에서 침출수의 제거 특성분석을 실시하였으며, 실험계획은 중심합성계획(Central Composite Design) 중 Box-Behnken 실험계획법을 적용하였다. Box-Behnken법은 균형 불완비블록 계획법(Balanced Incomplete Block Design)에 2<sup>k</sup> 요인 배치계획을 결합하여 기본계획을 수립하고 중심점에서 실험수 n<sub>c</sub>를 추가시켜서 2차 반응표면식을 추정할 수 있는 새로운 실험계획법으로써(Song and Jang, 2009, An

**Table 2.** Box-Behnken design for experiment

Code		Explanatory variables		
		pH	Initial FeCl <sub>2</sub>	Initial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Max. level	+1	7	0.6	9
Central level	0	5	0.4	7
Min. level	-1	3	0.2	5

Run order	Coded factor			Uncoded factor		
	pH	Initial FeCl <sub>2</sub>	Initial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	Initial FeCl <sub>2</sub>	Initial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	0	0	0	5	0.4	7
2	0	-1	1	5	0.2	9
3	0	-1	-1	5	0.2	5
4	-1	-1	0	3	0.2	7
5	-1	1	0	3	0.6	7
6	0	0	0	5	0.4	7
7	0	1	-1	5	0.6	5
8	1	0	-1	7	0.4	5
9	0	1	1	5	0.6	9
10	1	1	0	7	0.6	7
11	1	0	1	7	0.4	9
12	-1	0	-1	3	0.4	5
13	1	-1	0	7	0.2	7
14	-1	0	1	3	0.4	9
15	0	0	0	5	0.4	7

**Fig. 1.** Design of Box-Behnken method.

et al., 2010b) 실험설계 시 설계하는 육면체(실험범위)의 모서리들의 중심과 전체 실험영역의 중심에서 실험을 하는 계획이다(Fig. 1).

본 연구에서 사용한 독립변수로는 pH( $x_1$ ), FeCl<sub>2</sub> 주입량( $x_2$ ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량( $x_3$ )과 종속변수로는 COD<sub>Cr</sub> 제거효율( $y$ )을 각각 설정하였다. 침출수의 최적 제거조건의 결정은 표면도(Surface plot)를 작성하여 판단하였으며 각 변수의 설정범위는 기초실험을 통하여 큰 영향을 미치는 변수와 그 범위를 선정하였다(Table 2). Box-Behnken법에 의한 실험 결과는 Minitab(version 14, Minitab Inc., U.S.A)를

사용하여 통계처리를 하였으며, 모든 실험은 3번 반복 측정하여 그 평균값을 회귀분석에 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Fenton 산화 최적화 실험

Fenton 산화공정은 2가 철과 과산화수소를 이용하여 발생하는 OH·를 이용하여 유기물을 산화시키는 공정으로 과산화수소와 철의 주입량을 주요 공정인자로 선정하였다. 또한, Fenton 산화공정에서 사용하는 철 촉매는 pH변화에 영향을 받아 철 이온이 수용액상 분포하는 양상이 틀려지므로 Fenton 산화공정에서 가장 큰 영향을 주는 인자로 알려져 있다. 본 실험에서는 Fenton 산화공정의 주요 공정인자로 pH, 철 촉매 주입량, 과산화수소 주입량을 선정하여 반응시간 1시간 후의 COD<sub>Cr</sub>의 변화를 살펴보았다.

Fig. 2(a)는 Fenton 산화공정에 미치는 초기 pH의 영향을 파악하기 위하여 철 이온의 주입량을 0.2 g/200 mL과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량 5 mL으로 하고 초기 pH를 3~7로 변화시켜 실험을 수행하였다. 초기 pH를 3으로 조정하였을 경우에 가장 높은 COD<sub>Cr</sub> 제거효율을 나타내었다. Fenton 반응

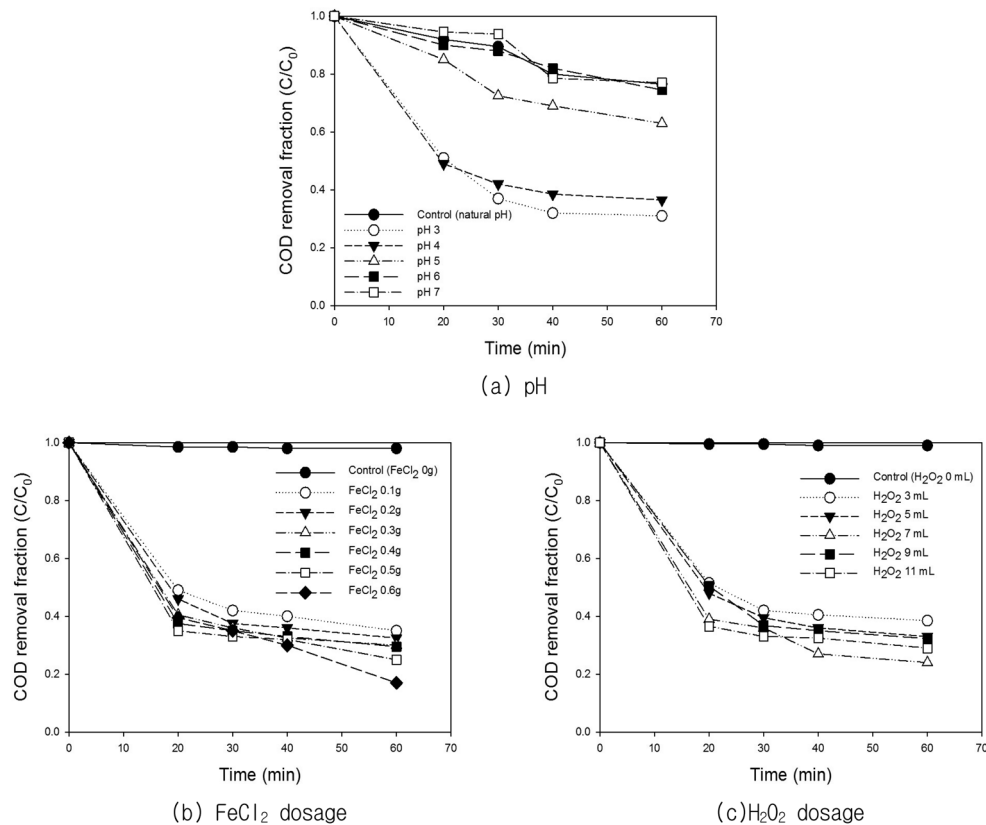


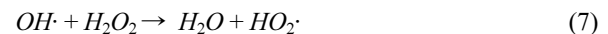
Fig. 2. COD<sub>Cr</sub> removal fraction in Fenton oxidation process.

30분 까지는 COD<sub>Cr</sub>이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 약 40분 후에는 거의 제거가 이뤄지지 않는 것을 확인할 수 있었다. Park et al.(2005)의 연구에서는 수용액상 pH 변화에 따른 철 이온의 형태변화에 의하여 처리효율이 영향을 받는 것으로 보고하였다. 하지만 Park and Han(2005)의 연구에서는 철 촉매를 Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>를 사용하였을 경우, 최적의 pH는 3, 4.5, 4인 것으로 보고하였으며, 본 실험에서 최적 pH인 3과 유사한 결과를 확인할 수 있었다.

철염의 양은 Fenton 산화공정에서 처리효율에 많은 영향을 미치는데 철염의 주입량이 너무 적으면 오염물질을 효과적으로 분해시키지 못하며 반면에 너무 많으면 슬러지 발생량 증가와 OH·의 재결합 등의 scavenger로 작용하게 된다. 본 실험에서는 철염의 양이 0.1~0.6 g/200 mL로 증가하면 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율은 증가하는 것으로 관찰되었다. 본 실험에서는 0.6 g/200 mL를 주입한 경우는 반응시간 20분 동안 급격한 유기물질의 제거가 이뤄지며 이후 반응시간에 따라 제거율이 지속적으로 증가하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 철염이 적정 주입량 이하로 주입하면 Fe<sup>2+</sup>는 OH·의 생성량의 감소와 산화력이 감소

하게 되어 COD의 제거효율이 떨어지는 것으로 판단된다. 하지만 과도한 철염의 주입은 일정수준의 제거효율을 얻기 위해서는 처리시간이 증가하게 되어 공정의 효율성이 저하될 것으로 판단된다.

Fenton 산화공정에서 전자수용체로 사용되는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 식 (6)에 나타낸 것과 같이 전자와 반응하여 유기성 오염물질을 무기화시킬 수 있는 OH·를 형성하나, 주입한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 높으면 OH·는 자가분해와 식 (7)에서와 같이 OH·의 재결합이 이뤄져 최적의 제거효율을 나타내지 못하게 된다.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하지 않은 경우에는 반응시간 60분간 약 11%의 COD<sub>Cr</sub> 제거효율을 보였으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 3 mL에서 11 mL를 주입함으로써 반응시간 60분간 약 61.2~83.7%로 제거효율이 증가하는 것으로 조사되었다(Fig. 2(c)). 초기 주입량 9 mL와 11 mL에서는 식 (7)에서와 나타낸 것과 같이 OH·의 자가분해와 재결합의 영향으로 COD<sub>Cr</sub>의 제

**Table 3.** Experimental results of the Box-Behnken design

Run order	Coded factor			COD <sub>Cr</sub> Removal (%)
	pH	Initial FeCl <sub>2</sub>	Initial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	0	0	0	37.2
2	0	-1	1	31.4
3	0	-1	-1	30.4
4	-1	-1	0	68.4
5	-1	1	0	83.7
6	0	0	0	37.2
7	0	1	-1	31.6
8	1	0	-1	17.6
9	0	1	1	30.5
10	1	1	0	23.3
11	1	0	1	21.6
12	-1	0	-1	68.5
13	1	-1	0	28.6
14	-1	0	1	67.2
15	0	0	0	37.2

거효율이 초기 주입량 7 mL의 76.9%에서 70.7%와 68.2%로 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 매몰지 침출수를 정화하기 위한 Fenton 산화공정의 최적 조건은 pH 3, Fe<sup>2+</sup> 0.6 g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7 mL로 확인되었다. 또한, 본 실험에서 매몰지 침출수가 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 완전산화가 이뤄지지 않았으나 Fenton 산화공정의 산화 부산물이 유기산인 점을 고려하면(Mohanty and Wei, 1993; Lee, 2005; Han and Nam, 2005), 공공처리장으로 연계처리 시에 외부 탄소원으로 사용할 수 있는 기능성과 오염부하 감소로 인하여 안정적 처리가 가능할 것으로 사료된다.

### 3.2. 반응표면분석에 의한 반응모델 추정

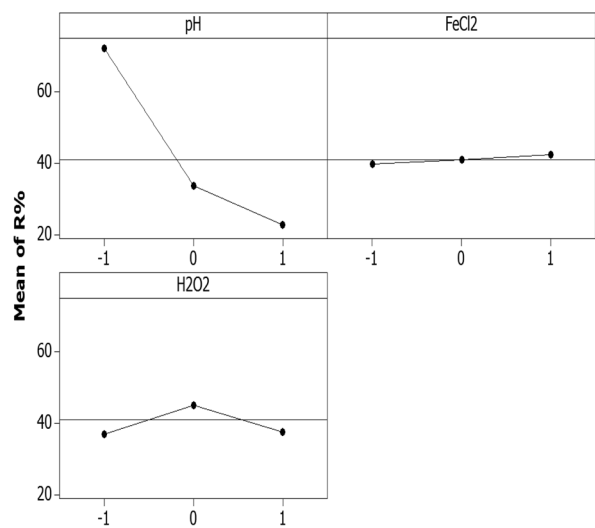
실험설계법에 의해 설정된 조합(Table 2)에 따라 침출수의 COD<sub>Cr</sub> 제거율을 측정하였다(Table 3). 완전 2차식으로 분석한 분산분석 결과, 결정계수는 99.8%였으며, 수정 결정계수는 99.3%로 분석되었다. 수정결정계수는 종속 변수 변이의 99.3%를 설명이 가능한 매우 높은 기여율을 보여주고 있으며, 이는 관측점들이 변동을 표본회귀선에서 매우 높게 설명해 주고 있는 것으로 나타났다. 또한 Table 3에서 제시한 변수들의 기본 단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 코드화하여 통일된 변수로 적용하여 산출한 반응 모델은 식 (8)과 같다. 여기서  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ 는 pH, FeCl<sub>2</sub> 주입량, 그리고 초기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이다.

$$y = 37.20 - 24.59x_1 + 1.29x_2 + 0.32x_3 - 5.15x_1x_2 + 1.32x_1x_3 - 0.53x_2x_3 + 13.28x_1^2 + 0.53x_2^2 - 6.75x_3^2 \quad (8)$$

**Table 4.** Regression analysis and response surface model fitting

Source	DF <sup>a)</sup>	Seq. SS <sup>b)</sup>	F <sup>c)</sup>	P <sup>d)</sup>
Model	9	5839.68	224.48	0.000
Linear	3	4850.47	1616.82	0.000
Square	3	875.00	291.67	0.000
Interaction	3	114.21	38.07	0.008
Residual error	5	14.45		
Pure error	2	0		
Total	14	5854.14		

a) DF : Degree of freedom, b) Seq. SS : Sum of squares, c) F : F value, and d) P : P value

**Fig. 3.** Results of ANOVA test for COD<sub>Cr</sub> removal efficiency at main effect.

또한 전체 모델의 적합성 외에 전체 모델에 어떻게 영향을 주는지를 파악하기 위하여 Table 4의 회귀분석 및 분산분석(ANOVA)을 수행한 결과 선형항, 순수 2차항, 교호작용항의 p값이 0.000(<0.05), 0.000(<0.05), 0.008(<0.05)로 매우 높은 유의성을 나타내었다. F-검정 결과, 주효과를 나타내는 선형항의 F-값이 교호항과 순수 2차항의 F-값에 비하여 월등히 높은 값을 나타내어 실험의 측정값에 대한 대부분의 변동은 주효과로부터 기인한다는 것을 확인할 수 있었다(Fereidouni et al., 2009).

Fig. 3은 각 독립변수의 주효과도를 도시하였다. 주효과는 기울기가 클수록 주효과가 큰 것을 나타낸다. 매몰지 침출수 처리를 위한 Fenton 산화공정에서 COD<sub>Cr</sub> 제거효과는 초기 pH가 가장 큰 변수로 작용하며 FeCl<sub>2</sub> 주입량, 초기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량 순서로 효과가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 Fenton 산화반응에서 FeCl<sub>2</sub> 주입량, 초기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량을 동일하게

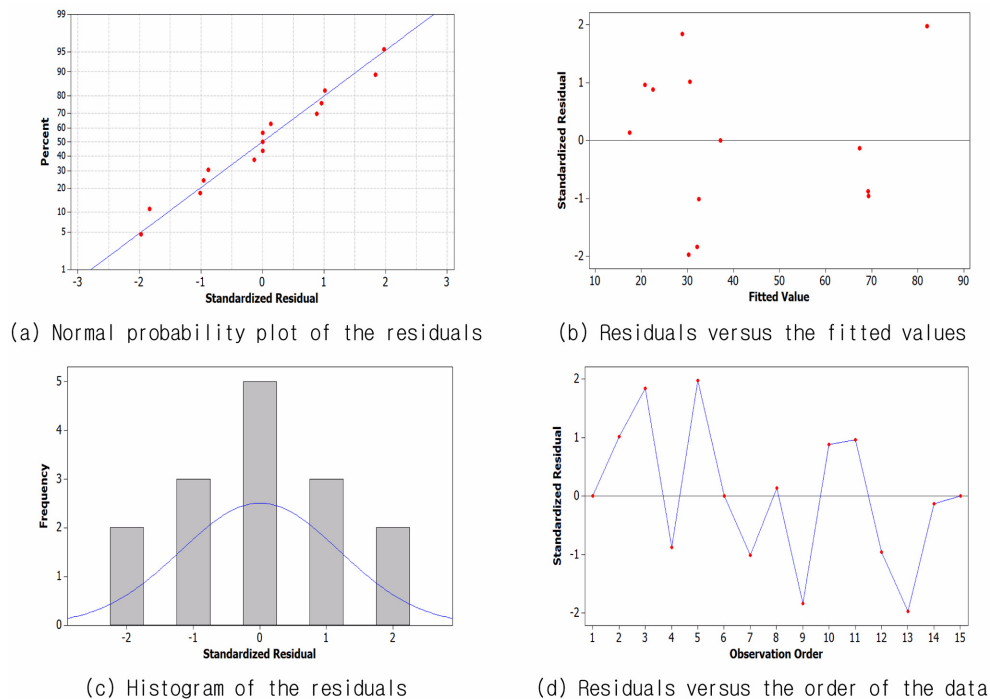


Fig. 4. Residual plot of model for error values.

조절한 실험에서 초기 pH의 변화에 따라  $\text{COD}_\text{Cr}$ 의 제거도 크게 변화하는 것과 동일한 결과를 나타내었다. 즉, Fenton 산화반응에서는 초기 pH가 전체 반응을 좌우하며 그 외에 초기  $\text{FeCl}_2$  주입량과 초기  $\text{H}_2\text{O}_2$  주입량 순으로 반응을 좌우하는 것으로 판단된다.

### 3.3. 잔차분석

반응표면분석을 통해 얻어진 모형의 오차항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모형의 적합정도를 판단하였다. 회귀분석에서 잔차분석은 모형의 적합성을 도출하는데 중요한 역할을 하게 되며, 적절한 회귀모형이 가져야할 잔차에 대한 기본 가정으로 잔차는 평균이 0이고, 분석은 일정해야하며, 정규분포와 서로 독립적인 것으로 선정하였다. 잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과 분산, 상호독립성 그리고 독립변수와 종속변수사이의 관계가 선형관계 조건을 만족한다는 가정 아래 판단하였다(An et al., 2010b).

Fig. 4(a)의 결과 정규확률도에서 모든 데이터들이 잔차 -2에서 2사이에 직선적으로 분포됨에 따라 정규분포를 나타내었고, 잔차-적합치의 경우 잔차분포가 0을 중심으로 분포되어 있다(Fig. 4(b)). 또한, 히스토그램을 통해 정규분포를 보여주고 있으며, 잔차-데이터 순서의 경우 모든 관측치에서 -2에서 2사이에 모든 데이터들이 분포되어 있는

것을 확인할 수 있었다(Fig. 4(d)). 따라서 오차항에 대한 4가지 가정인 정규성, 등분산성, 독립성, 그리고 선형성을 모두 만족하여 모델에 문제가 없는 것으로 나타났다.

### 3.4. 최적반응조건 결정

Fig. 5는 최적반응조건을 결정하기 위해 추정된 반응표면 모델식을 이용하여  $\text{COD}_\text{Cr}$ 의 제거율에 관한 반응표면도(3D)를 작성하였다. 추정된 반응표면 모델식과 반응표면도를 이용하여 반응변수를 최적화하는 최적공정조건(Optimal Response Condition)을 구할 수 있다. Fig. 5의 반응변수별 반응표면도를 보면 실험범위 내에서 초기 pH가 낮고 초기  $\text{FeCl}_2$  주입량은 높고 초기  $\text{H}_2\text{O}_2$  주입량은  $\text{H}_2\text{O}_2$  재결합과 자가분해의 영향으로 실험범위 중간(0)에서 제거율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

이를 보다 정량화하기 위하여 만족도 함수(Desirability)를 이용하여 최적반응조건을 도출하였다. 만족도 함수는 반응변수의 형태에 따라 망소특성, 망대특성, 그리고 망목특성의 만족도 함수로 구분되며, Minitab에서는 3가지 형태의 만족도 함수를 이용한 다중 반응 최적화 모듈이 삽입되어 있다(An et al., 2010b). 본 연구에서는 반응변수들은 크면 클수록 좋은 경우라 가정하여 Minitab의 다중 반응 최적화 모듈의 망대특성의 만족도 함수를 사용하여 최적화 범위를 도출하였다(An et al., 2010a).

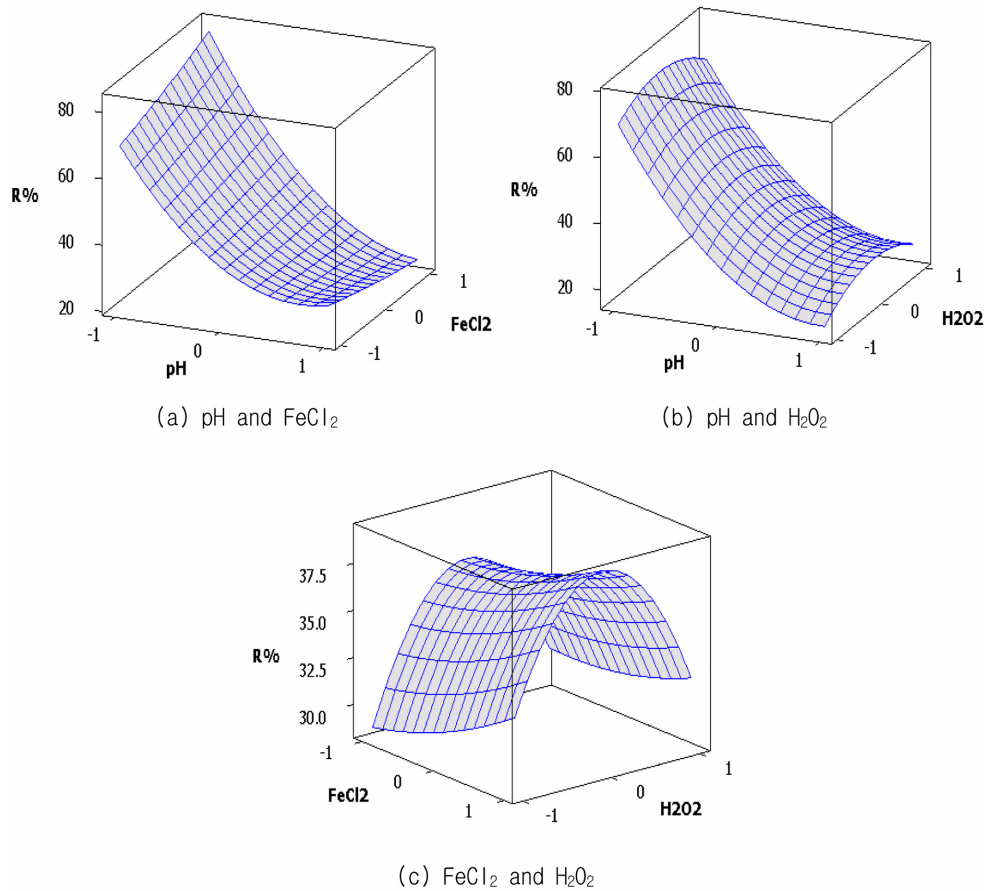


Fig. 5. Response Surface plot (3D) for COD<sub>Cr</sub> removal efficiency.

가축 매몰지 침출수는 공공처리장으로 연계처리를 할 수 있도록 되어 있으나(Ministry of Environment, 2010), 가축매몰지에서 발생하는 침출수를 전량 공공처리장에서 연계처리가 가능한지는 추론해 볼 필요가 있다. 국내에서는 현재까지 가축 매몰지에서 발생한 침출수에 대한 연구 내용이 전무하기 때문에 뉴질랜드의 자료를 토대로 돼지 1마리당 발생하는 침출수량을 12 L로 산정하면 5000마리의 돼지가 매몰된 매몰지에서 2달 후에 발생하는 침출수의 양은 60 m<sup>3</sup>로 추정할 수 있다(MAF, BioSecurity Authority, 2005). 일례로 경기도 고양시 A 하수처리장의 오염부하 10%인 3,204 kg/m<sup>3</sup>(일평균 유량 = 180,000 m<sup>3</sup>/일, 일평균 BOD = 178 mg/L)를 초과하지 않고(Goyang City, 2011) 연계처리가 가능한 침출수의 양은 17.8 m<sup>3</sup>으로 이를 제외한 42.2 m<sup>3</sup>은 다른 공공처리장에서 처리하여야 하여야 하는 실정이다. 본 실험에서는 매몰지에서 발생하는 침출수를 전량 공공처리장에서 처리할 수 있는 오염부하범위까지 Fenton 산화공정을 이용하여 처리할 수 있는 최적화 범위를 도출하고자 하였다.

Table 5. Physicochemical properties of leachate samples from swine carcass disposal A and B site

Item	Carcass disposal site	
	A site	B site
Initial COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	69,200	23,700
Residual COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	18,000	5,800
Initial <i>E-coli</i> (CFU/mL)	92,800	8,000
Residual <i>E-coli</i> (CFU/mL)	0	0

각 반응변수들의 hold value를 선정하여 최적화 조건을 살펴본 결과, pH 3인 조건에서는 발생 침출수의 전량을 연계처리가 가능한 범위인 COD<sub>Cr</sub> 75% 제거 조건으로 철 주입량은 0.24 g과 초기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량은 6.94 mL으로 분석되었다. 선행실험에서 A site와 B site의 원수에 존재하는 고농도의 고형분으로 인한 급격한 Fenton 산화반응을 억제하기 위하여 응집 처리한 A site와 B site 침출수의 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율은 74%와 76%로 최적화 조건인 75%에 근사한 제거율을 나타내었다(Table 5). 또한, 병원성 미생물인 대장균은 전부 산화되어 향후 공공처리장으



로 연계처리 시, 병원성 미생물에 대한 국민적 염려도 해소할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 가축 매몰지 침출수를 제거하기 위한 Fenton 산화공정의 특성을 파악하기 위하여 회분식 실험과 더불어 반응표면분석법을 이용하여 침출수 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 유의인자선정 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는 것을 목적으로 실험을 수행하였다. 회분식 실험 결과, pH 3인 조건에서 Fenton 산화반응은 30분 이내에 신속히 진행되는 것을 관찰할 수 있었다. 침출수의 COD<sub>Cr</sub> 제거율은 초기 pH가 낮을수록 제거율은 증가하였으며, 철 주입농도가 증가함에 따라 침출수의 산화능은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 과산화수소의 첨가량이 증가할수록 초기 과산화수소 주입량은 과산화수소의 재결합과 자가분해의 영향으로 침출수의 제거능은 저감되었으며, 최적의 주입량은 7 mL로 관찰되었다.

$$y = 37.20 - 24.59x_1 + 1.29x_2 + 0.32x_3 - 5.15x_1x_2 + 1.32x_1x_3 - 0.53x_2x_3 + 13.28x_1^2 + 0.53x_2^2 - 6.75x_3^2$$

반응표면분석을 이용한 통계학적 분석에 의해 도출된 카드름 흡착반응 모델식은  $y = 37.20 - 24.59x_1 + 1.29x_2 + 0.32x_3 - 5.15x_1x_2 + 1.32x_1x_3 - 0.53x_2x_3 + 13.28x_1^2 + 0.53x_2^2 - 6.75x_3^2$  이었으며, 결정계수도 99.8%와 수정 결정계수는 99.3%로 분석되었다. 또한 반응모델의 잔차분석 결과 정규성, 등분산성, 독립성 그리고 선형성을 모두 만족하여 모델이 적합한 것으로 나타났다. 모델식의 주효과 인자는 pH, 초기 철 주입량, 그리고 초기 과산화수소의 주입량 순으로 효과가 작아지는 것으로 조사되었다. 또한, 침출수를 75% 제거하기 위한 최적조건으로는 철 주입량은 0.24 g과 초기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량은 6.94 mL로 분석되었다. 본 연구는 가축 매몰지 침출수를 대상으로 Fenton 산화공정을 국내에서 처음으로 적용하였으며, 본 연구를 통해 가축 매몰지 침출수 처리를 위한 Fenton 산화공정의 최적조건은 pH 3, 철염 0.6 g/200 mL, 과산화 수소 7 mL인 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 환경부 “토양·지하수 오염방지기술 개발사업

(174-112-012 및 복합오염녹색연구단과제(2012000550001))”로 지원받았습니다.

#### 참 고 문 헌

- An, S.-W., Choi, J.-Y., Cha, M.-W., and Park, J.-W., 2010a, Adsorption characterization of Cd by coal fly ash using Response Surface Methodology (RSM), *Journal of the Korean Geoenvironmental Society*, **11**(1), 19-26.
- An, S.-W., Yoo, J.-Y., Choi, J.-Y., and Park, J.-W., 2010b, Adsorption characterization of Cd by activated carbon containing Hydroxyapatite using Response Surface Methodology (RSM), *Journal of Korean Society on Water Quality*, **25**(6), 943-950.
- Annadurai, G., Ling, L.Y., and Lee, J.F., 2008, Statistical optimization of medium components and growth conditions by response surface methodology to enhance phenol degradation by *Pseudomonas putida*, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 171-178.
- Central Disaster and Safety Countermeasures Headquarters, 2011, Foot-and-Mouth disease integrated information site, <http://find.go.kr/>.
- Diao, H.F., Li, X.Y., Gu, J.D., Shi, H.C., and Xie, Z.M., 2004, Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction, *Process Biochemistry*, **39**(11), 1421-1426.
- Fereidouni, M., Daneshi, A., and Younesi, H., 2009, Biosorption equilibria of binary Cd(II) and Ni(II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1437-1448.
- Goyang City, 2011, The Environment management of Goyang City at 2010.
- Gwyther, C.L., Williams, A.P., Golyshin, P.N., Edward-Jones, G., and Jones, D.L., 2011, The environmental and biosecurity characteristics of livestock carcass disposal methods: A review, *Waste Management*, **31**(4), 767-778.
- Han, K.-S. and Nam, Y.-W., 2005, A study on the production of VFAs from sewage sludge by Fenton's Oxidation, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **27**(2), 184-190.
- Jo, M.S., Rene, E.R., Kim, S.H., and Park, H.S., 2008, An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 1276-1284.
- Kang, S., Laio, C., and Chen, M., 2002, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemo-*

*sphere*, **46**(6), 923-928.

Kim, G.-H., 2011, Livestock carcass burying method and burial site selection, Experts Workshop for improvement of Green livestock carcasses treatment, Ministry of Environment.

Kim, K.-H., Kim, K.-R., Kim, H.-S., Lee, G.-T., and Lee, K.-H., 2010, Assessment of soil and groundwater contamination at two animal carcass disposal sites, *Korean journal of Soil Science and Fertilizer*, **43**(3), 384-389.

Kumar, R., Singh, R., Kumar, N., Bishnoi, K., and Bishnoi, N. R., 2009, Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr(VI) Ni(II) and Zn(II) ions by immobilized bacterial biomass sp. *Bacillus brevis*, *Chemical Engineering Journal*, **146**, 401-407.

Lee, B.-D., 2005, Evaluation on enhanced biodegradability in landfill leachate by Fenton Oxidation, *Journal of the Korean Oil Chemists' Society*, **22**(3), 250-256.

Lim, M.-H., Son, Y.-G., Yun, J.-K., and Khim, J.-H., 2008, Treatment of diesel-contaminated soils by Fenton Oxidation, *Journal of the Environmental Sciences*, **17**(2), 203-210.

Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., and Pinto, A.C.D., 2004, Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate, *Chemosphere*, **54**(7), 1005-1010.

MAF BioSecurity Authority, 2005, Construction Specifications for Carcass Burial Facilities, Ministry of Agriculture and Forestry (MAF), New Zealand.

Matinez, J., Debert, P., Barrington, S., and Burton, C., 2009, Livestock waste treatment system for environmental quality, food safety, and sustainability, *Bioresource Technology*, **100**, 5527-5536.

Matinez, N.S., Fernandez, J.F., Segura, X.F., and Ferrer, A.S., 2003, Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, **101**, 1437-1448.

Ministry of Environment, 2010, Livestock landfill management guideline.

Mohanty, N.R. and Wei, I.W., 1993, Oxidation of 2,4-Dinitrotoluene using Fenton's Reagent: Reaction mechanism and their

practical application, *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, **10**(2), 171-183.

Murray, P.R., Rosenthal, K.S. and Pfaller, M.A., 2009, Medical Microbiology, 6th ed. Mosby Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Nam, Y.-H., An, S.-W., Jung, M.-S., and Park, J.-W., 2012, Nitrogen budgets of agriculture and livestock in south Korea at 2010, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **34**(3), 204-213.

Park, J.-H., 2011, Improvement plan for the prevention and biosecurity of animal disease, *Journal of Korean Society on Water Quality*, **27**(3), 371-376.

Park, J.-H., Jang, S.-W., and Cho, I.-H., 2005, Optimal condition of operation parameter for livestock wastewater treatment using Photo-Fenton process, *Journal of Korean Society on Water Quality*, **21**(3), 284-288.

Park, J.-H., Lee, K.-N., Kim, S.-M., Ko, Y.-J., Lee, H.-S., and Cho, I.-S., 2009, Resistance of foot-and-mouth disease virus in various environments, *Journal of Preventive Veterinary Medicine*, **33**(4), 197-204.

Park, S.-H. and Han, I.-S., 2005, Fenton oxidation of landfill leachate by  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  systems, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **27**(4), 402-408.

Seong, Joseph, Park, J.-Y., 2009, Influence of acetate on the removal of phenanthrene from contaminated soil using Fenton reaction, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **31**(5), 352-357.

Song, W.-Y. and Jang, S.-W., 2009, The study of statistical optimization of NDMA treatment using UV-process, *Journal of Korean Society on Water Quality*, **25**(1), 96-101.

Williams, A.P., Jones, G.E., and Jones, D.L., 2009, In-vessel bioreduction provides an effective storage and pre-treatment method for livestock carcasses prior to final disposal, *Bioresource Technology*, **100**, 4032-4040.

Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Ye, X. and Zheng, K., 2010, Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM), *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 456-465.