



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

UV LED를 이용한 Fe-TiO₂ 광촉매
공정의 해수중 유기물질 및 질소제거



2017년 08월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

김 승 년

공 학 석 사 학 위 논 문

UV LED를 이용한 Fe-TiO₂ 광촉매 공정의 해수중 유기물질 및 질소제거

지도교수 이 병 헌

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함.

2017년 08월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

김 승 년

김승년의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 8월



위 원 장 공학박사 김 일 규 

위 원 공학박사 김 상 단 

위 원 공학박사 이 병 헌 

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	v
제 1 장 서 론	1
제 2 장 문 헌 연 구	3
2.1 해산어 양식장 수질특성	3
2.2 해수 질소 및 유기물질 및 질소제거 공정	4
2.3 광촉매반응	5
2.3.1 광촉매의 정의	5
2.3.2 광촉매의 종류 및 형태	5
2.3.3 광촉매 산화원리	7
2.4 광촉매의 도핑	9
2.5 반응표면법	10
2.3.1 반응표면법의 개념	10
2.3.2 중심합성설계법	14
제 3 장 실험재료 및 방법	16
3.1 Fe-TiO ₂ 광촉매 공정	16
3.1.1 TiO ₂ 및 Fe특성	16
3.1.2 광촉매 반응장치	17

3.2 실험방법	19
3.2.1 반응표면분석법을 이용한 실험 설계	19
 제 4 장 결과 및 고찰	21
4.1 Fe-TiO ₂ LED 광촉매 공정의 유기물질 제거특성	21
4.1.1. Fe 첨가량, 반응시간에 따른 UV254 제거효율	21
4.1.2. 유기물질 제거 효율 반응 모델 추정	24
4.1.3. Fe-TiO ₂ LED 광촉매 공정의 유기물질 반응속도상수 산출	25
 4.2 Fe-TiO ₂ LED 광촉매 공정의 암모니아 질소 제거특성	29
4.2.1. Fe-TiO ₂ LED 광촉매 공정의 암모니아 질소 제거효율	29
4.2.2. 암모니아 제거 효율 반응모델 추정	32
4.2.3. Fe-TiO ₂ LED 공정에서 암모니아 제거에 대한 운전인자의 주효과도	33
 4.1 Fe-TiO ₂ LED 광촉매 공정을 이용한 양식장 유기물질 및 질소제거 최적화 ..	34
 제 5 장 결론	36
 참고문헌	38

List of Tables

Table 2.1 Analysis of variance.....	13
Table 2.2 In the case of two indeoendent variables, Central Composite Designs.....	15
Table 3.1 Characteristic of Photocatalytic(SHIND).....	16
Table 3.2 Experimental condition for the photocatalytic process.....	20
Table 4.1 Humic acid removal efficiency of Fulvic acid in Fe-TiO ₂ photocatalytic process on each case.....	22
Table 4.2 Analysis of variance for UV ₂₅₄ (%) of Organic matter.....	24
Table 4.3 NH ₄ -N and NH ₄ -N removal efficiency of Fulvic acid in Fe-TiO ₂ photocatalytic process on each case.....	30
Table 4.4 Analysis of variance for amonia(%)......	32

List of Figures

Figure 2.1 Central Composite Design show by a diagram for tow independent variables.	15
Figure 3.1 Schematic diagram Fe-TiO ₂ photocatalytic reactor.	18
Figure 4.1 Contour plots of interactions of variables Fe (g/L) and Reaction Time (min) and its effect on UV ₂₅₄ removal efficiency (%) of Organic matter.	18
Figure 4.2 Three-dimensional response surface plots of Fe(g/L) and Reaction time (min) and its on UV ₂₅₄ removal efficiency (%) of organic matter.	18
Figure 4.3 Removal Rate of Humic acid with 0.1g/L Fe Additional by Fe-TiO ₂ Photocatalytic Reaction.	25
Figure 4.4 Removal Rate of Humic acid with 1.0 g/L Fe Additional by Fe-TiO ₂ Photocatalytic Reaction.	25
Figure 4.5 Removal Rate of Humic acid with 2.8 g/L Fe Additional by Fe-TiO ₂ Photocatalytic Reaction.	26
Figure 4.6 Removal Rate of Humic acid with 4.6 g/L Fe Additional by Fe-TiO ₂ Photocatalytic Reaction.	26
Figure 4.7 Removal Rate of Humic acid with 5.5 g/L Fe Additional by Fe-TiO ₂ Photocatalytic Reaction.	27
Figure 4.8 Contour plots of interactions of variables Fe (g/L) and Reaction Time (min) and its effect on UV ₂₅₄ removal efficiency (%) of NH ₄ -N.	30
Figure 4.9 Three-dimensional response surface plots of Fe(g/L) and Reaction time (min) and its on UV ₂₅₄ removal efficiency (%) of NH ₄ -N.	30
Figure 4.10 Main effects plot for NH ₄ -N(%)	31
Figure 4.11 Overlaid contour plot of humic acid and NH ₄ -N removal efficiency.	33

Removal of Organic Substances and Nitrogen in Sea Water by Fe-TiO₂
Photocatalytic Process using UV LED

Seung-Nyon Kim

Division of Earth Environmental System Sciences,
Major of Environmental Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In this paper, the removal of organic matter and ammonia nitrogen in seawater is obtained through photocatalytic reaction. In this study, the catalytic activity varies greatly depending on the kind, synthesis method, and concentration of transition metals. Therefore, Fe is selected as the transition metal that causes the maximum activity of the catalyst for removing organic materials and nitrogen, and Fe is added to TiO₂ in the photocatalytic process. This study was conducted to investigate the effect of organic compounds on the removal of organic substances and nitrogen. In order to investigate the removal efficiency of organic materials and ammonia nitrogen, optimum conditions of UV LED reaction time and Fe addition amount as independent variables were derived by reaction surface analysis. TiO₂ was fixed to the reactor at 300g/L and LED UV lamp with a 365 nm was used in the experiment. Experiments were conducted under the conditions of Fe of 0.1 - 5.5 g/L, reaction time of 10 - 70min. The removal efficiency of organic materials was 39% and the removal efficiency of ammonia was 24.9%.

제 1 장 서 론

국내의 어류 양식은 연안해역의 환경변화로 생산성이 낮아지고 하계 고수온, 적조등과 같은 자연재해가 증가할 뿐만 아니라 양식 적지를 확보하기 어려워짐에 따라 육상에 양식 시설을 갖춘 육상수조양식장이 1988년 이후 급속히 확대 되어 2015년에는 558개소에 이르는 실정이다(Lim, 2005).

해수를 이용한 양어장의 경우 양식어의 생산 증대를 위한 높은 사육밀도를 유지해야 하지만 과량의 사료투입과 배설물들로 인한 수질오염이 오히려 어류에게 악영향을 미치고 있다. 양어장에서의 수질을 향상시키기 위한 효과적인 관리에 대한 연구가 진행되고 있으나 암모니아제거에 대한 효율적인 처리기술은 아직 구체화 되지 않은 실정이다(lim2004.; Yoon,2005.; Kang.K.M,2008.; Lee.S.M.; 2015).

양식장에서 사육수의 수질환경은 양식어류의 성장과 질병 및 생존에 절대적인 영향을 미치고 있다. 암모니아는 양식어류에게 치명적인 영향을 미칠수 있는 요인이고 암모니아 허용한계를 넘어 존재하면 양식어류의 성장은 감소하게 되며 조직학적으로 병변을 나타내기도 하며, 치사에 이르기기도 한다(Park,2014).

양식장 수처리 방법으로는 크게 물리적처리, 회전원판법, 살수여상법 등이 주로 적용되고 있다. 하지만 수처리 효율이 좋지 않은 실정이기 때문에 강력한 산화력을 가진 OH라디칼을 생성하는 고급산화공정을 사용하여 유기물질, 질소를 제거하는 연구가 이루어 지고 있다(Lee, 1995.;Jo, 2006). 고급산화공정에서도 반응이 일어난 후 2차 오염물질이 생성되는 공정이 있어서 문제를 일으킨다 따라서 고급산화공정 중 강력한 산화력을 가진 OH라디칼을 생성하는 광촉매 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Parilti et al, 2011).

광촉매는 세라믹의 일종으로 빛을 조사하게 된다면 표면에 강한 산화력이 발생되어 OH라디칼을 생성하고 강한 산화력으로 유기물의 분자결합 쉽게 분

해한다(Jung, 2012). 낮은가격, 강력한 산화력, 높은 광활성도, 2차 오염물질을 발생하지 않는다는 점에서 가장 널리 사용하고 있다(Lee, 2014).

광촉매 TiO_2 는 3.2 eV 이상의 에너지를 가지게 되면 활성을 가지게 되며 이러한 에너지를 가지게 되는 빛의 파장은 385nm 부근의 자외선 영역이다. 광촉매를 활성화시키기 위한 자외선 빛에너지를 공급하는데 한계가 있어 이를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있으며 금속산화물의 도핑을 이용한 효율향상에 대한 연구들이 진행되고 있다(2003, Jang.; 2014, Lee.; 2016, Park).

본 연구는 전이금속의 종류, 합성방법, 농도에 따라 촉매의 활성이 큰 차이가 나기 때문에 유기물질 및 질소 제거를 위한 촉매의 최대 활성을 일으키는 전이금속의 중 Fe를 선택하여 광촉매 공정의 TiO_2 에 Fe를 첨가하여 유기물질 및 질소 제거에 미치는 영향을 알아보기 위한 것이다. 유기물질과 질소제거효율을 실험하기 위하여 반응표면분석법-중심합성에 의해 독립변수로 UV LED 반응시간(min), Fe 첨가량(g/L)의 최적 조건을 도출하였다.

제 2 장 문 헌 연 구

2.1 해수수질 특성

2.1.1. 해산어 양식장 수질특성

해수를 이용한 양어장의 경우 양식어의 생산 증대를 위한 높은 사육밀도를 유지해야 하지만 과량의 사료투입과 배설물들로 인한 수질오염이 오히려 어류에게 악영향을 미치게 되고 있다. 일반적으로 해수는 담수와 달리 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- 등 다양한 이온성분이 존재하며 높은 염분농도에 의해 전기전도도가 높다(shim 2009). 암모니아성 질소는 양식 생물에 의해 배설되는 주요 질소 대사산물이며, 수중 용존산소가 충분할 경우 어류의 생존과 영향을 주는 첫 번째 요인이 된다. 암모니아는 어체에 축적되어 유독성을 나타내는데 단기증상으로써 아가미 호흡의 증가, 불규칙한 움직임, 평형감 상실, 먹이섭취의 감소 등이 나타날 수 있으며 만성적으로 노출될시에는 성장감소, 중추신경계의 손상 및 폐사에 이르게 된다(Park, 2014).

암모니아는 0.05~0.2 mg/L의 농도에서도 어류의 성장을 방해한다고 보고되어 있는데 원인이 명확하게 규명되지 않은 저조한 양식성과 암모니아의 연계 가능성이 매우 높다(yoon, 1999). 암모니아는 어류 대사의 부산물로 자연적으로 생기기 때문에 양식장에 쉽게 축적이 된다. 암모니아는 계속 물에 배설되며 독성의 잠재력이 매우 높아 양식장에서는 필히 암모니아 농도를 검사하여 어류에 피해를 주기전에 반드시 제거를 해야한다.

2.2 해수 질소 및 유기물질의 제거

해수를 이용한 양어장의 경우 양식어의 생산 증대를 위한 높은 사육밀도를 유지해야 하지만 과량의 사료투입과 배설물들로 인한 수질오염이 오히려 어류에게 악영향을 미치고 있다.

양식장에서 사육수의 수질환경은 양식어류의 성장과 질병 및 생존에 절대적인 영향을 미치고 있다. 암모니아는 양식어류에게 치명적인 영향을 미칠수 있는 요인이고 암모니아 허용한계를 넘어 존재하면 양식어류의 성장은 감소하게 되며 조직학적으로 병변을 나타내기도 하며, 치사에 이르기기도 한다.

양식장의 유입, 유출수의 처리 방법으로 여러 가지 공법이 적용되고 있다. 입자상 오염물질의 제거는 여과, 침전 등의 물리적 방법을 이용하며 유기물질, 암모니아, 아질산등과 같은 용존성 물질은 일반적으로 생물학적 방법을 사용하고 있다. 생물학적 처리의 경우에는 운전비용이 저렴하나 질산화에 의하여 질산성 질소가 생성되어 이를 제거하기 위한 탈질공정이 필요하다. 암모니아, 유기물질 물리·화학적 이온교환, 활성탄 여과, 오존 또는 UV에 의한 살균 방법등이 있다 하지만 암모니아와 유기물질 제거에 대한 효율적 기술은 구체화 되지않은 실정이다(Lee, 1997). 또한 해수는 담수와 달리 다양한 종류의 염류들이 포함되어 있고 투과도가 담수보다 낮으므로 광촉매 효율을 높이기 위한 방안이 연구 되고 있다(shim 2009).

2.3 광촉매 반응

2.3.1. 광촉매의 정의

고급산화법(AOP: advanced oxidation process)은 O_3 혹은 H_2O_2 과 같은 산화제를 사용하거나 이러한 산화제에 자외선을 조사하여 강력한 산화력을 가지게 되는 화학종인 OH라디칼을 중간생성물질로 생성하여 유기오염물질을 산화시켜 분해시키는 공정이다(Kim, 2005). OH라디칼 생성을 극대화하기 위한 공정으로는 오존, 과산화수소, 전자파, 플라즈마, 광촉매 등이 있다 그중에 광촉매 산화는 여러 고도산화 공정에서 강력한 산화력, 열적·화학적 안정, 광활성도, 2차 오염물질을 생성하지 않는 친화적 특성 때문에 가장 널리쓰이고 있다 (Lee, 2014).

2.3.2. 광촉매의 종류 및 형태

대표적인 광촉매로는 ZnO, CdS, WO, TiO_2 가 있으며 , 이중에서 이산화티타늄(TiO_2)은 굴절률이 높고 백색도, 은폐력, 착색력 등의 과학적 성질이 우수할 뿐만 아니라 뛰어난 내약품성을 가지고 있는 대표적인 무기질의 백색 안료이다. TiO_2 의 대표적인 장점으로는 싸고 양이 풍부할 뿐만아니라 실내용과 같은 약한 빛에서도 우수한 광촉매 효과를 나타낸다, 또한 무독성이면서 생물학적, 화학적, 열역학적으로 매우 안정하여 대기·수질정화등에 사용된다 (Yu,2001). 또한 TiO_2 는 빛을 받아도 변화가 되지않아 영구적으로 사용이 가능하지만 ZnO, CdS는 빛을 흡수하면서 촉매 자신이 빛에 분해가 되어 유해한 Cd, Zn 이온이 발생되는 단점이 있다. WO는 특정물질에 대해서만 광촉매 효율이 좋고 나머지는 TiO_2 만큼 효율이 좋지않아 사용할수 있는 영역이 한정되어 있지만 TiO_2 는 대부분의 유기물을 산화시켜 CO_2 와 H_2O 로 분해한다(Kim, 2005). TiO_2 는 생성온도에 따라 amorphous anatase rutile brookite와 같이 4가지

형태로 나눌수 있다, anatase는 12개의 팔면체 모서리 중 4개가 다른 팔면체와 공유하고 있으며, Rutile은 팔면체 2개, Brookite는 3개가 모서리를 공유한다. Anatase가 준안정상으로 Anactase의 온도를 높이면 Rutile로 상전이 하게 되는데 전이된 Rutile의 온도를 낮추었을 때 다시 Anatase로 돌아오지 못한다. 이때 Anatase가 Rutile 로 전이하는 온도는 400~650℃ 정도로 일정하지 않은 것으로 알려져 있다(Shin,2006).

현재 TiO_2 의 효율은 분말의 종류, 분해물질, 등에 따라 달라지기 때문에 객관적인 비교수치는 없지만 주로 저온상인 anatase와 고온상이 rutile이 보편적으로 발견되고 광촉매 산화기술에 많이 가장 많이 사용된다(Kim,2011). 그리고 anatase가 70%, Rutile이 30%가 섞인 Degussa사의 P-25라는 혼합상의 TiO_2 제품이 광분해 효율이 좋다고 알려져 있다(Jung,2012).

광촉매 반응 반응조의 형태는 2가지로 구분을 할 수가 있다. 분말형태의 TiO_2 를 반응에 이용하거나 TiO_2 를 반응조에 Coating하여 박막형태로 사용하는 형태로 나눌 수 있다. 분말 형태의 TiO_2 를 이용하는 경우는 수중에 분산이 되기 때문에 표면적이 넓은 장점과 광조사가 용이하다는 장점이 있지만 과량의 TiO_2 가 투입될 경우에는 분말 회수를 위한 별도의 공정이 필요하다는 단점이 있다. coating이 된 박막형태의 TiO_2 를 사용할 경우는 표면적이 넓지는 않지만 분말회수와 과량을 투입하였을 때 발생하는 UV 광의 방해의 단점이 없다는 점에서 최근에는 TiO_2 Coating 공정이 많이 사용되고 있다(Kim,2016).

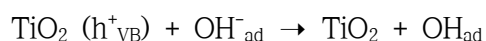
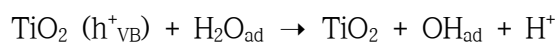
2.3.3. 광촉매 산화 원리

광촉매는 일반 산화제보다 강한 산화력을 지니고 있는 OH라디칼을 생성하여 오염물질을 이산화탄소와 물로 분해시킨다(Kim,2010). OH라디칼은 자연계에 존재하는 모든 화학물질들 중 불소 다음으로 높은 산화환원 전위를 가지며, 과산화수소, 오존과 비교해도 높은 산화력을 가지게 된다 또한 OH라디칼은 비선택적으로 반응하는 장점을 가지고 있어 유기염소화합물 및 난분해성 오염물질을 빠른속도로 분해하고 폐수의 색도와 BOD제거에 탁월한 효율을 보인다. 또한 VOCs, NO_x 및 각종 악취물질을 효과적으로 분해하고 O-157, 대장균, 황색포도구균 등과 같은 병원균 및 박테리아를 99%이상 살균하는 능력을 가지고 있다(So,2011).

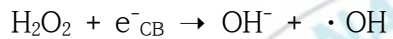
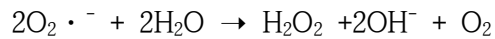
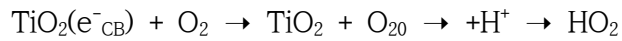
광촉매 산화는 TiO₂ 표면에 Band gap(약 3.2eV) 이상의 에너지를 가지는 파장인 400nm이상의 UV를 조사할 경우 TiO₂ 표면에 전자는 Valence band에서 Conduction band로 전이가 일어나게 되고 이로 인하여 Valence band에는 hole이 생성된다. 생성된 hole과 전자는 TiO₂ 표면으로 확산 이동 하게 되는데 TiO₂ 표면에 흡착된 물이나 OH⁻가 hole과 반응하여 OH라디칼을 생성되어 TiO₂ 표면의 유기물질등을 분해하게 된다(Shin, 2006).



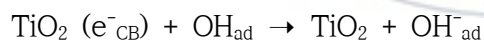
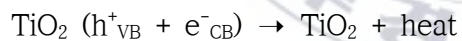
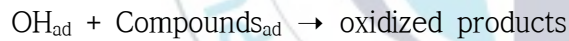
TiO₂의 활성화된 표면에서 생성된 hole이 수산화이온 또는 물분자와 결합하여 OH 라디칼을 형성하게 된다.



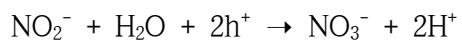
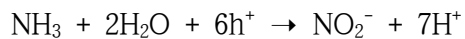
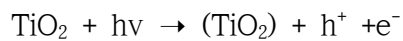
Conduction band에 있는 전자는 산소분자와 결합하여 Superoxide 이온(O_2^-)을 생성하고 형성된 Superoxide 이온은 물분자와 결합하여 OH라디칼과 수산화 이온과 산소를 형성한다.



유기물은 촉매표면에서 직접 산화되거나 OH라디칼에 의해서 산화된다고(Shin, 2006).



다음의 반응식은 암모니아를 질산염으로 산화되는 광촉매 산화를 요약한 것이다(Pollema et al, 1992).



2.4 광촉매의 도핑

광촉매 TiO_2 는 3.2eV 이상의 에너지를 가져야 활성을 가진다. 이러한 에너지를 가지는 파장은 385nm 부근의 자외선 영역이다. 광촉매를 활성화하기 위하여 필요한 자외선 영역의 빛에너지를 공급하는데 한계가 있기 때문에 이를 극복하기 위하여 많은 연구들이 진행되어 있으며 이러한 과정 중 광촉매의 표면조성과 구조가 광촉매의 활성화에 큰영향을 미치는 것으로 나타났다(SO, 2011)

금속이온을 통핑 하는 금속류는 Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, V, Fe, Ru, Au, Pt 등 과 같은 전이금속류가 주로 사용된다. 금속이 도핑된 광촉매는 전자-정공 쌍이 생성된후 전자가 금속으로 이동하여 전자-정공의 재결합이 지연되면서 정공은 자유롭게 반도체 표면으로 이동하여 산화 반응에 참여하게 된다. TiO_2 보다 큰 work function을 갖는 금속이 도핑되면 Ti의 3d 준위와 전이금속의 3d 준위가 혼성되어 가전자대와 전도대 준위 사이에 금속의 페르미 준위가 존재하게 된다. 이때 금속의 페르미 준위가 TiO_2 의 전도대 보다 낮은 준위에 위치하게 되면 전기화학적 포텐셜 에너지 차에 의해 가전자대에서 여기된 전자는 금속의 페르미 준위가 이동하게 된다. 이로써 순수한 TiO_2 에 비해 파장이 큰 빛에너지를 흡수할수 있게 되면 적색 편이(red shift) 현상이 일어나게 된다. 하지만 금속이온 종류에 따라 다양한 특성이 발견되면서 금속 종류에 따른 장단점을 고려하여 광효율을 증대 시킬수 있다(So, 2011).

2.5 반응표면법 (Response surface methodology, RSM)

2.5.1 반응표면법의 개념

반응표면분석은 반응변수와 독립변수(설계변수, 인자)들과의 함수관계를 말한다. 일반적으로 반응표면식은 알려져 있지 않다. 반응표면분석법(Response Surface Methodology)에서는 반응표면에 대한 적절한 통계적 모형을 가정하고 독립변수의 여러 조건에서 실험을 수행하여 데이터를 얻은 후에 회귀분석을 통하여 반응표면을 추정한다. 추정된 반응표면식을 이용하여 독립변수의 변화에 따른 반응변수의 변화 정도를 분석하는 민감도 분석을 행할 수 있고, 반응변수를 최대화 혹은 최소화하는 독립변수의 수준 조합을 찾아내어 실험의 최적화를 꾀할 수 있다(이레테크, 2008).

여기서, 설계변수에 대응되는 응답 또는 출력 값은 일반적으로 실제 실험이나 시뮬레이션을 통하여 얻어진다. 실제 응답값인 y 는 기댓값 혹은 평균값을 이용한다. 따라서 본 논문에서는 설계변수와 출력값의 대응관계를 Minitab을 이용하여 자료를 확보 하였고 k 개의 설계변수에 대한 실제응답 y 는 식1과 같이 가정한다.

$$y = f(X, \theta) \quad \text{식1}$$

식 1에서 변수 $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$ 는 자연변수 이며, 실제의 측정단위를 가진다. 실제 응답함수 f 의 근사함수인 y 는 Tylor 급수 전개를 기본으로 하여 1차 또는 2차 다항 모형으로 근사하게 된다. 본 논문에서 선택한 연구대상의 반응표면이 곡면으로 표현될 것이라고 예측할수 있으므로 근사함수를 2차 모형으로 사용하였다. 따라서 실제 응답함수 f 와 근사함수 y 와의 관계는 식 2와 같이 표현될수 있다.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i \leq j}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{식2}$$

ϵ 은 응답의 오차항이고, 변수($x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$)는 코드 변수이다. 여기서 ϵ 을 통계적인 오차로 다루고, 일반적으로 평균이 0이고 분산 σ^2 을 가지는 정규분포로 가정한다. 따라서 근사함수로부터 n개의 샘플 자료에서 추정된 출력값 y 는 행렬의 형태로서 식3과 같이 정리할수있다.

$$y = X\beta + \epsilon \quad \text{식3}$$

여기서 X 는 설계변수 레벨의 행렬, β 는 회귀계수의 벡터, ϵ 은 임의의 오차의 벡터이다. 한편 식-3에서 회귀계수의 벡터는 임의의 오차의 제곱합을 최소로 하는 최소자승법을 이용하여 추정한다. 최소자승함수는 식4과 같다.

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \epsilon' \epsilon = (y - X\beta)' (y - X\beta) \quad \text{식4}$$

여기서 기호 $\hat{\cdot}$ 는 추정값을 나타낸다. 추정된 $\hat{\beta}$ 벡터에 의하여 근사함수로 추정된 함수 $\hat{y}$ 는 식5를 만족해야 하며, 그 값은 식6과 같이 표현된다. 또한 추정된 $\hat{\beta}$ 벡터에 의해 근사함수로 추정된 함수의 식은 식7와 같다.

$$\frac{\partial L}{\partial \beta} \Big|_{\beta} = -2X'y + 2X'X\hat{\beta} = 0 \quad \text{식5}$$

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \quad \text{식6}$$

$$\hat{y} = X\hat{\beta} \quad \text{식7}$$

여기서 행렬 X' 는 행렬 X 의 전치행렬이다. 통계적인 근사방법인 반응표면법은 항상 오차를 포함하고 있으므로 추정된 근사함수의 정도를 확인해야만 한다. 본 논문에서 추정된 근사함수의 정도를 확인하기 위해 분산분석을 이용하였다. table2.1에서 n 은 실험의 총계이고 k 는 적합한 모델에 대한 설계 변수

의 수를 나타낸 것이다. 여기서, 자유도는 주어진 조건하에서 자유롭게 변화할 수 있는 점의 수를 나타낸다. 기호로는 DF라고 표시한다. 총 편차의 제곱합을 총 변동이라 부르고, 총 변동은 식8과 같다.

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{식8}$$

여기서, 하나의 측정값 y_i 과 y_i 들의 평균 $\bar{y}$ 와의 차이를 총 편차라 하면 다음과 같이 두 개의 편차의 합으로 식9와 같다. 하나는 회귀선에 의하여 설명되지 않는 편차이고, 또 하나는 설명되는 편차이다.

$$(y_i - \bar{y}) = (y_i - \hat{y}_i) + (\hat{y}_i - \bar{y}) \quad \text{식9}$$

그러므로 회귀선에 의하여 설명되지 않는 잔차제곱합과 설명이 되는 회귀제곱합으로 나눌 수 있다. 그리고 회귀제곱합은 식10과 같다.

$$SS_R = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{식10}$$

또한 잔차 제곱합은 식11과 같이 나타낸다.

$$SS_E = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{식11}$$

결정계수 R^2 은 S_{yy} 와 SS_R 로 식12와 같다.

$$R^2 = \frac{SS_R}{S_{yy}} \quad \text{식12}$$

결정계수는 총변동중에서 회귀선에 의하여 설명되는 변동이 차지하는 비율을 말한다. R^2 을 수정하기 위한 결정계수는 식13과 같다.

$$R_A^2 = 1 - \frac{SS_E/n - k - 1}{S_{yy}/n - 1} \quad \text{식13}$$

Table 2.1에서 보는 것과 같이 평균제곱은 제곱합을 자유도로 나눈 것이다. 총 평균 제곱에 이용되는 오차분산 추정된 값의 잔차 평균제곱에 의하여 제공된 오차분산 추정된 값의 측도 비율을 말한다. F_0 는 F-검정을 위한 검정통계량으로 회귀방정식이 데이터의 성질을 설명하는데 유의 한가 아닌가를 검정한 다. 유의수준에서 만약 F_0 의 값이 $F_0 > F(k, n - k - 1;)$ 이면 회귀방정식이 유의한 것이며, 회귀변동(R)이 상대적으로 잔차변동(E)보다 유의하게 크다. 그러므로 회귀선의 타당성은 의하여 결정된다(A.I Khuri and J.A Comell, 1996).

Table 2.1 Analysis of variance

요인 Source of Variation	자유도 Degree of Freedom, DF	제곱합 Sum of squares, SS	평균제곱 Mean Squares, MS	Fo	F(α)
회귀	k - 1	SS_R	$SS_R/k = MS_R$	MS_R/MS	$F(k, n - k - 1)$
잔차	n - K - 1	SS_E	$SS_E/n - k - 1 = MS_E$		
총	n - 1	S_{yy}			

2.5.2 중심합성설계법

중심합성계획(Central Composite Designs)은 1951년 George Box와 K.B. Wilson에 의하여 고안되어 지금까지 반응표면분석의 대표적인 실험계획으로 사용되고 있다. 중심합성계획을 사용하면, 2차 모형의 계수항들의 효율적인 추정 가능성이 가능하고, 실험 계획의 바람직한 특성인 직교블록화 및 회전성의 구현이 용이하다. 직교적으로 블록화된 설계들은 모형 항들과 블록 효과들이 독립적으로 추적되도록하고, 회계 변수들의 변동을 최소화한다. 회전가능(Rotatable) 설계들은 설계 중심으로부터의 거리가 동일한 모든 점들에서의 예측 분산을 일정하게하는 바람직한 성질을 가지고 있어, 예측의 질을 향상시킨다(이레테크, 2008).

중심합성계획은 중심점을 포함한 요인배치 실험점과 축점으로 이루어진다. 독립변수의 수가 k 라면, 유인실험점의 수가 2^k 이고 축점의 수가 $2k$ 이므로, 중심점에서의 반복회수가 n_c 인 경우 총 실험회수는 $2^k + 2k + n_c$ 가 된다. 독립변수의 수가 2인 경우 Table 2.2로 제시되어 있고 Fig.2.1은 독립변수가 2개인 경우의 중심합성 계획을 도시 해놓은것이다. 축점의 위치를 나타내는 α 의 값은 중심합성계획이 바람직한 성질을 갖도록 결정되어 진다(이레테크, 2008)

Table 2.2 In the case of two independent variables, Central Composite Designs.

실험번호	x_1	x_2	내용
1	-1	-1	요인실험점, 꼭지점 ($2^k = 2^2 = 4$ 개)
2	1	-1	
3	-1	1	
4	1	1	
5	α	0	축점 ($2k = 2 \times 2 = 4$ 개)
6	$-\alpha$	0	
7	0	α	
8	0	$-\alpha$	
9	0	0	중심점 (n_c 개)
10	0	0	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	
$8+n_c$	0	0	

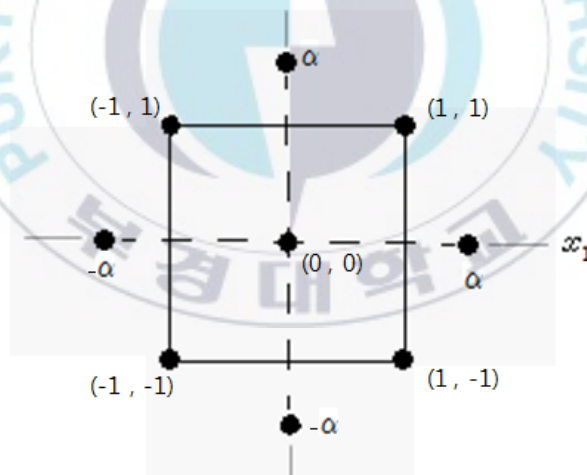


Fig. 2.1 Central Composite Design show by a diagram for tow independent variables.

제 3 장 실험재료 및 방법

3.1 Fe-TiO₂ 광촉매 공정

3.1.1. TiO₂ 및 Fe 특성

본 실험에 사용된 광촉매는 인체에 무해한 물질이며 활성도가 높고 가격이 저렴하며 화학적 안정성을 가지고 있는 TiO₂를 사용하였다. TiO₂는 분말형태이며, 문헌연구에서 말했듯이 저온상 Anatase 70%, 고온상 Rutile 30%로 혼합되어 있는 독일 Degussa의 P-25제품을 사용하였다. 첨가물질인 Fe는 Deahwa의 Iron Nano Powder(Fe)를 사용하였다.

Fe-TiO₂ 혼합 용액을 제조하기 위하여 TiO₂의 농도는 예비실험을 통하여 300 g/L 로 고정하였다. Fe 첨가량은 0.15 ~ 0.58 g/L로 도핑하였다. 혼합된 용액을 유리 반응조의 내부 표면에 고르게 코팅하였고, 105℃ 건조로에서 2시간 건조한 후 광촉매 반응조로 사용하였다.

Table 3.1 Characteristic of Photocatalytic(SHIND).

Parameter	Unit	Value
Specific surface area(BET)	m ² /g	50 ± 15
pH(4% dispersion in water)		3.5 - 4.5
Average Primary particle size	nm	approx. 21
Tapped density	g/L	approx. 130
Moisture	wt.-%	≤ 1.5
Ignition loss	wt.-%	≤ 2.0
TiO ₂ Content	wt.-%	> 99.5

3.1.2. 광촉매 반응장치

본 실험에 사용된 Fe-TiO₂/LED 광촉매 반응조는 내열유리로 제작되어있는 원통형 반응조이다. 내경 80mm, 높이 122mm이며 반응조에 실험에 맞게 설계하여 제조한 Fe-TiO₂ 혼합용액을 코팅한 후 105℃ 건조로에서 2시간 건조후 실험에 사용하였다.

광촉매 반응에 사용된 UV LED는 365nm의 파장을 가진 UV LED를 사용하였으며, 소비전력은 1.9W이다. UV LED를 수중에서 사용하기 위하여 이중관으로 제작하였고 조사강도를 조절할수 있는 조절장치를 부착하여 실험에 사용하였다. UV LED를 반응조 가운데에 위치하도록 설계하였고, 용존산소의 공급과 혼합을 위하여 Air Pump를 설치하였다.

UV 광이 외부로 빠져나가는 것과 외부의 빛이 투과되는 것을 방지하기 위하여 알루미늄 호일을 사용하여 반응조 외부를 감싸 실험을 진행하였다. Fe-TiO₂ 광촉매 반응조의 모식도는 Fig. 3.1과 같다.

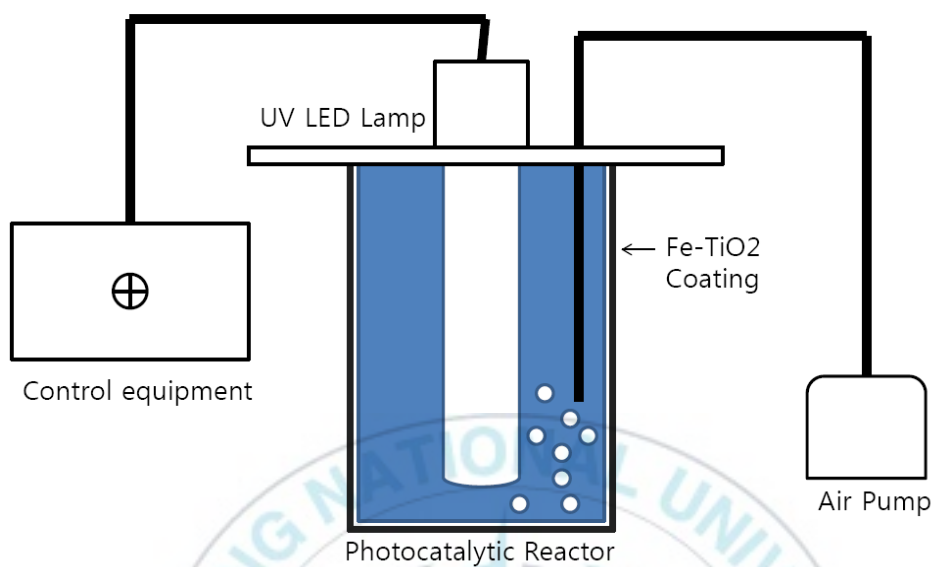


Fig. 3.1 Schematic diagram Fe-TiO₂ photocatalytic reactor.

3.2 실험 방법

3.2.1. 반응표면분석법을 이용한 실험 설계

본 연구에서 통계프로그램 Minitab의 반응표면 분석법을 이용하여 통계적으로 실험을 설계하고 분석됐다. 반응표면분석법은 반응변수와 독립변수 사이의 함수관계에 대한 적절한 통계적 모형을 가정하고, 독립변수의 다양한 조건에서 실험을 수행하여 얻은 데이터의 회귀분석을 통하여 최적의 실험변수를 결정할 수 있도록 도와주는 통계적 기법이다(이레테크,2008)

본 연구에서는 중심점 주변으로 일정한 거리를 두고 실험변수를 정하는 반응표면분석법-중심합성계획(CCD, Central Composite Design)에 따라 실험 및 분석을 진행하였다.

반응표면 분석법- 중심합성계획에 따른 독립변수는 3가지로 Fe 첨가량(g/L), 반응시간(min), UV LED 조사밀도(W/L)로 선정하였다. 반응 변수로 관찰하고자 하는 수질인자는 UV254와 NH4이다. 독립변수의 범위는 Fe 첨가량 0.1 ~ 5.5 g/L 이며 반응시간은 UV LED 조사밀도 범위는 25 ~ 100 W/L이다.

첨가물질 Fe 첨가량은 반응조를 코팅하는 과정에서 농도의 변화를 주었고, 반응시간은 샘플링시간으로 조절하였고, 조사밀도는 조절기기를 이용하여 조절을 하였다.

Table 3.2 Experimental condition for the photocatalytic process.

case	Fe (g/L)	Raction Time (min)
1	4.6	60
2	1.0	20
3	2.8	10
4	5.5	40
5	2.8	40
6	2.8	40
7	2.8	70
8	2.8	40
9	0.1	40
10	2.8	40
11	4.6	20
12	2.8	40
13	1.0	60

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. Fe-TiO₂ LED 광촉매 공정의 유기물질 제거특성

4.1.1. Fe 첨가량, 반응시간에 따른 UV₂₅₄ 제거효율

Fe-TiO₂/LED 광촉매 반응을 통하여 Fe 첨가량, 반응시간의 변화에 따른 Humic acid의 제거율은 통계 프로그램인 Minitab의 반응표면분석법-중심합성계획을 통하여 구하였으며 결과는 Table 4.1에 나타냈다. 초기 UV₂₅₄값은 0.3075 cm⁻¹이었으며, 최대 39.7 %, 최소 11.4 %의 제거효율을 나타내었다.

Fig. 4.1은 도핑첨가물질 Fe 첨가량과 반응 시간 변화에 따른 천연유기물질인 UV₂₅₄ 제거율을 나타내는 등고선도이고, Fig. 4.2는 Fig. 4.1을 3차원으로 표현한 표면도이다. Fe첨가량 2.5 g/L 부근에서 최적농도를 나타내었으며, Fe 첨가량과 반응시간에 따른 UV₂₅₄ 제거효율을 비교해봤을 때 반응시간이 증가함에 따라 처리효율이 변화하였으며, Fe 첨가량 1.5~3 g/L, 반응시간 60~70 min에서 유기물질의 UV₂₅₄가 32%이상 제거되는 것을 확인할수 있다.

Table 4.1 UV₂₅₄ removal UV₂₅₄ efficiency of Organic matter in Fe-TiO₂ photocatalytic process on each case.

case	Fe (g/L)	Reaction Time (min)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	UV ₂₅₄ Efficiency(%)
1	4.6	60	0.2118	30.9
2	1.0	20	0.2715	11.4
3	2.8	10	0.2646	13.6
4	5.5	40	0.2506	18.2
5	2.8	40	0.2255	26.4
6	2.8	40	0.2255	26.4
7	2.8	70	0.1847	39.7
8	2.8	40	0.2255	26.4
9	0.1	40	0.2262	26.2
10	2.8	40	0.2255	26.4
11	4.6	20	0.2617	14.6
12	2.8	40	0.2255	26.4
13	1.0	60	0.2012	34.3

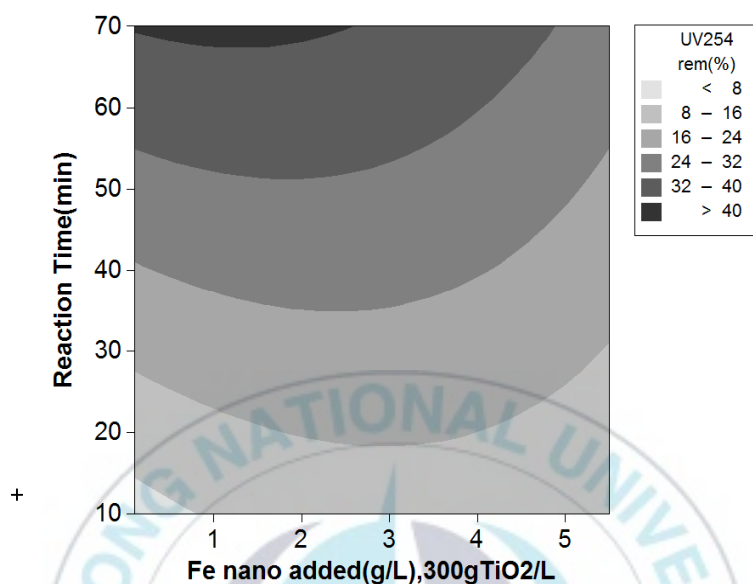


Fig. 4.1 Contour plots of interactions of variables Fe (g/L) and Reaction Time (min) and its effect on UV₂₅₄ removal efficiency (%) of Organic matter.

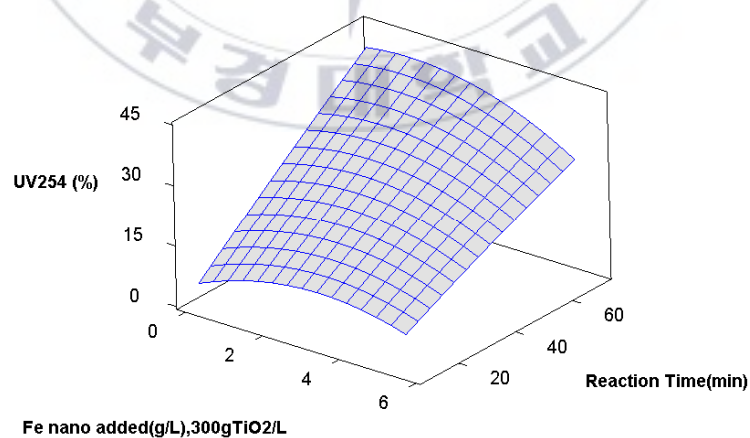


Fig. 4.2 Three-dimensional response surface plots of Fe(g/L) and Reaction time (min) and its on UV₂₅₄ removal efficiency (%) of organic matter.

4.1.2. 유기물질 제거 효율 반응모델 추정

통계프로그램인 Minitab을 이용하여 코드화된 Fe첨가량, 반응시간의 변화에 따른 Humic Acid의 UV₂₅₄ 제거율에 미치는 영향을 파악하였다. Table 4.2에 나타난 독립변수들은 기본단위가 다르기 때문에 변수들을 코드화하여 모델식을 산출하였으며, 산출된 모델식은 밑의 식과 같다 여기서 X₁, X₂는 각각 코드화되지않은 Fe 첨가량, 반응시간이며, y는 UV₂₅₄ 제거율(%)이다.

$$y = -1.50636 + 4.92927X_1 + 0.64004X_2 - 0.69218X_1^2 - 0.00062X_2^2 - 0.04625X_1X_2$$

Table 4.2 Analysis of variance for UV₂₅₄(%) of Organic matter.

Term	Coef	SE Coef	T	P
Contant	26.2943	0.8357	31.465	0.000
Fe nano	-1.4346	0.6427	-2.232	0.061
RT	9.2147	0.6427	14.338	0.000
Fe nano*Fe nano	-2.2427	0.6510	-3.445	0.011
RT*RT	-0.2490	0.6510	-0.382	0.713
Fe nano*RT	-1.6650	0.9369	-1.777	0.119

4.1.3. Fe-TiO₂ LED 광촉매 공정의 유기물질 반응속도상수 산출

반응속도에 영향을 주는 인자는 온도, 촉매, 반응물의 농도, 반응물의 pH, 반응시간등이 있지만 본 논문에서는 촉매를 제외한 온도, 반응물의 농도, pH, 압력, 반응시간이 같으므로 촉매에 따른 반응속도상수를 확인할 수 있었다. Fe-TiO₂/LED 광촉매 반응을 통하여 Fe첨가량에 따른 Humic acid의 제거율 속도 산출을 Minitab을 이용하여 코드화된 Fe 첨가량, 반응시간의 변화에 따른 Humic Acid의 UV₂₅₄ 제거율이 변화하는 처리속도를 파악하기 위하여 회귀분석을 통하여 산출하였다. 또한 관측값과 예측값 사이의 상관관계를 나타내는 결정계수인 R²은 1에 가까울수록 상관관계가 있음을 나타낸다. UV₂₅₄ 반응속도상수의 결정계수(R²)는 각각 98.5, 96.3, 92.4, 97.9, 98.5 %의 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 결과는 Fe 0.1 g/L, Fe 1.0 g/L, Fe 2.8 g/L, Fe 4.6 g/L, Fe 5.5 g/L에 따라 Fig.4.3 ~ 4.7까지 나타났다.

Fe를 0.1g/L 첨가한 반응조에서는 0.1931/hr 로 반응속도상수가 산출되었고, Fe를 1.0g/L 첨가한 반응조에서는 0.2093/hr 로 반응속도상수가 산출되었고, Fe를 2.8g/L 첨가한 반응조에서는 0.1704/hr 로 반응속도상수가 산출되었고, Fe를 4.6g/L 첨가한 반응조에서는 0.1751/hr 로 반응속도상수가 산출되었고, Fe를 5.5g/L 첨가한 반응조에서는 0.1497/hr로 반응속도상수가 산출되었다.

Fe 첨가량에 따른 유기물질의 처리속도를 구할수 있었고 Fe 첨가량 1.0에서 가장 빠른 처리속도를 나타내었다.

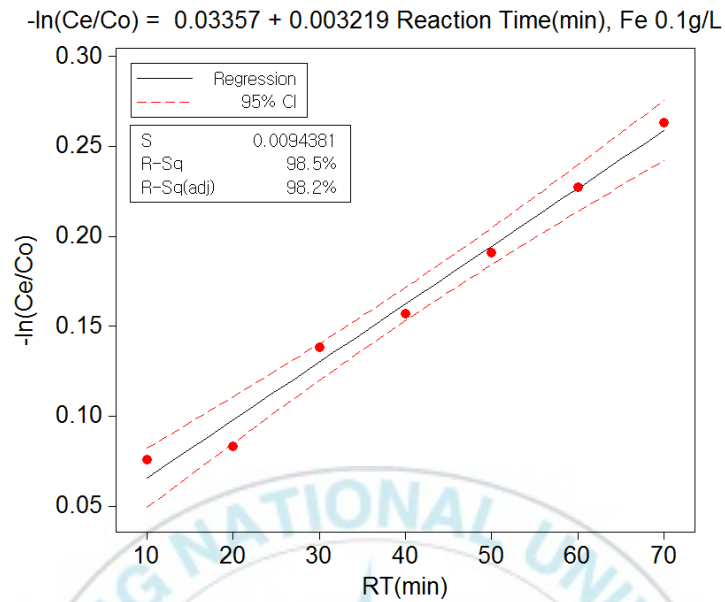


Fig. 4.3 Removal Rate of Humic acid with 0.1g/L Fe Additional by Fe-TiO₂ Photocatalytic Reaction.

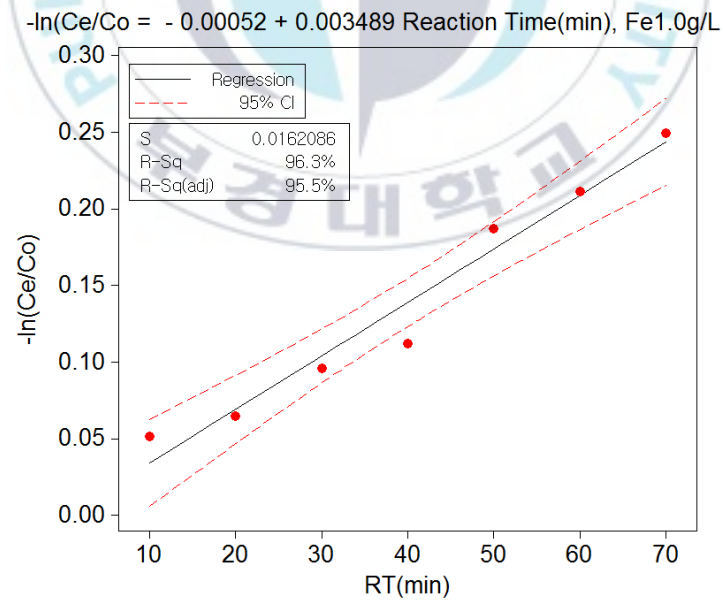


Fig. 4.4 Removal Rate of Humic acid with 1.0 g/L Fe Additional by Fe-TiO₂ Photocatalytic Reaction.

$$-\ln(C_e/C_o) = 0.05091 + 0.002840 \text{ Reaction Time(min)}, \text{ Fe } 2.8 \text{ g/L}$$

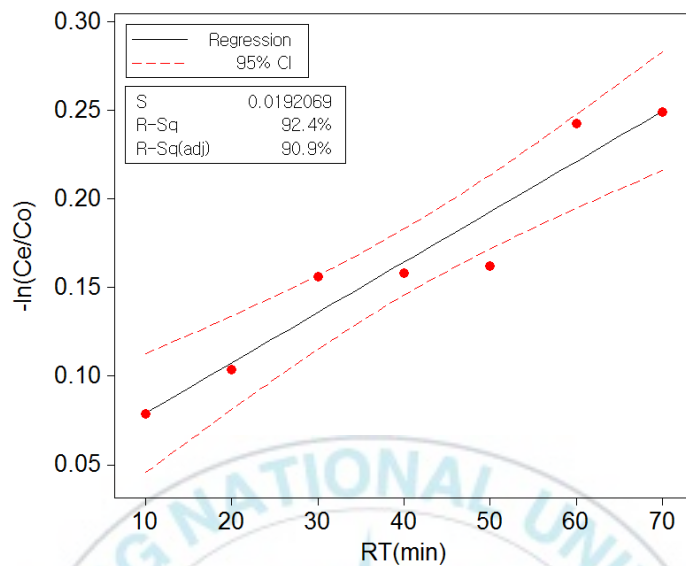


Fig. 4.5 Removal Rate of Humic acid with 2.8 g/L Fe Additional by Fe-TiO₂ Photocatalytic Reaction.

$$-\ln(C_e/C_o) = 0.01549 + 0.002918 \text{ Reaction Time(min)}, \text{ Fe } 4.6 \text{ g/L}$$

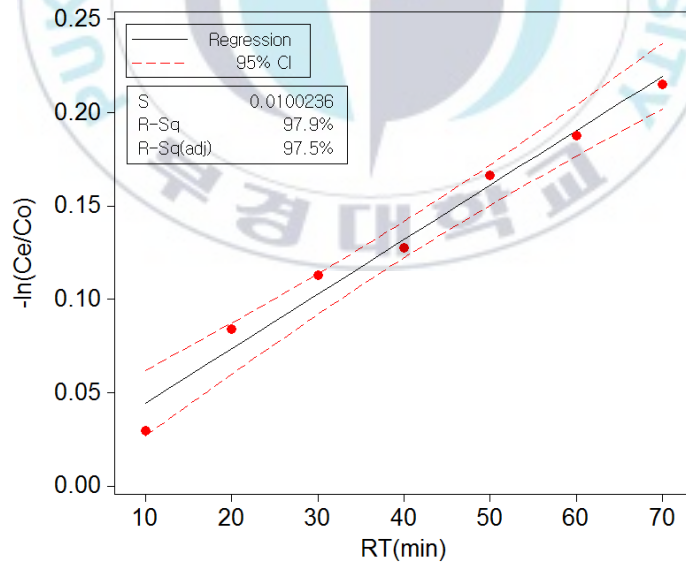


Fig. 4.6 Removal Rate of Humic acid with 4.6 g/L Fe Additional by Fe-TiO₂ Photocatalytic Reaction.

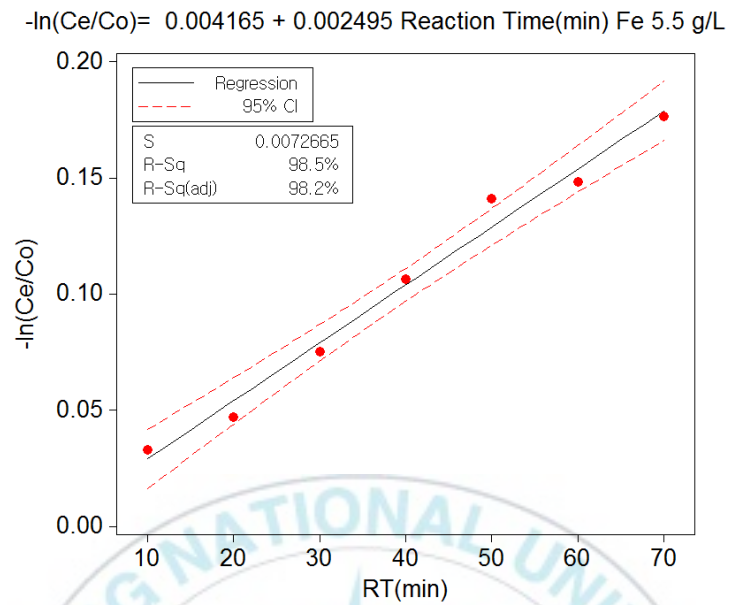


Fig. 4.7 Removal Rate of Humic acid with 5.5 g/L Fe Additional by Fe-TiO₂ Photocatalytic Reaction.

4.2. Fe-TiO₂ LED 광촉매 공정의 암모니아 질소 제거특성

4.2.1. Fe 첨가량, 반응시간에 따른 암모니아 질소 제거효율

Fe-TiO₂/LED 광촉매 반응을 통하여 Fe 첨가량, 반응시간의 변화에 따른 암모니아 질소의 제거율은 통계 프로그램인 Minitab의 반응표면분석법-중심합성계획을 통하여 구하였으며 결과는 Table 4.2 에 나타났다. 초기 암모니아 측정값은 1 mg/L 이었으며 최대 24.91 % 최소 9.29%의 처리효율을 나타내었다.

Fig.4.1은 도핑첨가물질 Fe 첨가량과 반응 시간 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거율을 나타내는 등고선도이고, Fig. 4.2는 Fig. 4.1을 3차원으로 표현한 표면도이다. Fe첨가량 3 g/L 부근에서 최적농도를 나타내었으며, Fe 첨가량과 반응시간에 따른 암모니아성 질소의 제거효율을 비교해봤을 때 반응시간이 증가함에 따라처리효율이 변화하였으며, Fe 첨가량 2.5~3.5 g/L, 반응시간 60~70 min에서 암모니아가 25 %이상 제거되는 것을 확인할 수 있다. Fe 첨가량의 영향보다 반응시간의 영향을 더 크게 받는 것을 등고선도와 표면도를 통해 확인할 수 있었다.

Table 4.3 NH₄-N and NH₄-N removal efficiency of Fulvic acid in Fe-TiO₂ photocatalytic process on each case.

case	Fe (g/L)	Reaction Time (min)	NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N Removal Efficiency(%)
1	4.6	60	0.817	18.35
2	1.0	20	0.839	16.12
3	2.8	10	0.884	11.59
4	5.5	40	0.861	13.86
5	2.8	40	0.794	20.56
6	2.8	40	0.794	20.56
7	2.8	70	0.751	24.91
8	2.8	40	0.794	20.56
9	0.1	40	0.907	9.29
10	2.8	40	0.794	20.56
11	4.6	20	0.839	16.12
12	2.8	40	0.794	20.56
13	1.0	60	0.773	22.74

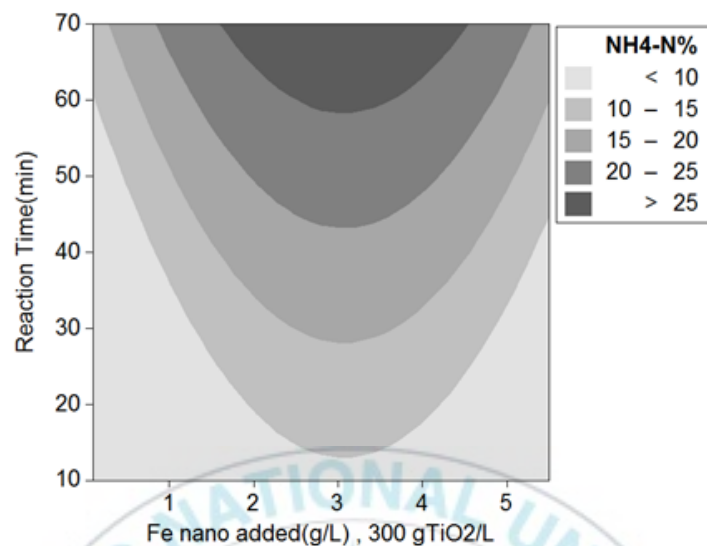


Fig. 4.8 Contour plots of interactions of variables Fe (g/L) and Reaction Time (min) and its effect on NH₄-N removal efficiency (%).

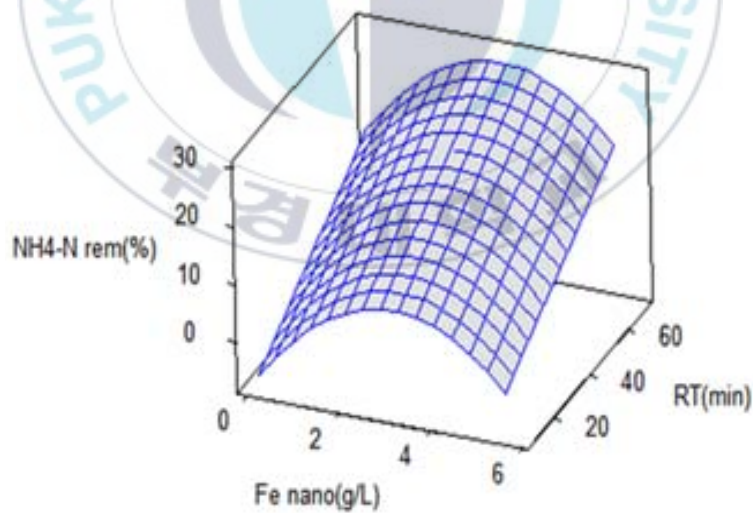


Fig. 4.9 Three-dimensional response surface plots of Fe(g/L) and Reaction time (min) and its on NH₄-N removal efficiency (%).

4.2.2. 암모니아 제거 효율 반응모델 추정

통계프로그램인 Minitab을 이용하여 코드화된 Fe첨가량, 반응시간의 변화에 따른 암모니아 제거율에 미치는 영향을 파악하였다. Table 4.2에 나타난 독립 변수들은 기본단위가 다르기 때문에 변수들을 코드화하여 모델식을 산출하였으며, 산출된 모델식은 밑의 식과 같다 여기서 X_1 , X_2 는 각각 코드화 되지 않은 Fe 첨가량, 반응시간이며, y 는 암모니아 제거율(%)이다.

$$y = -0.18693 + 7.32935X_1 + 0.35005X_2 - 1.06192X_1^2 - 0.00119X_2^2 - 0.03053X_1X_2$$

Table 4.4 Analysis of variance for amonia(%).

Term	Coef	SE Coef	T	P
Contant	20.6947	1.0980	18.848	0.000
Fe nano	0.2906	0.8444	0.344	0.741
RT	3.3935	0.8444	4.019	0.005
Fe nano*Fe nano	-3.4406	0.8553	-4.022	0.055
RT*RT	-0.4745	0.8553	-0.555	0.596
Fe nano*RT	-1.0990	1.2309	-0.893	0.402

4.2.3. Fe-TiO₂ LED 공정에서 암모니아 제거에 대한 운전인자의 주효과도

Fig. 4.9는 각 독립변수의 주효과도를 나타낸 그래프이다. 주효과도는 기울기가 클수록 주효과가 큰 것으로 볼 수 있다(Oh,2016). 분석 결과 암모니아성 질소의 제거율은 반응시간이 Fe 첨가율보다 큰 변수로 작용하는 것을 확인 할 수 있었다.

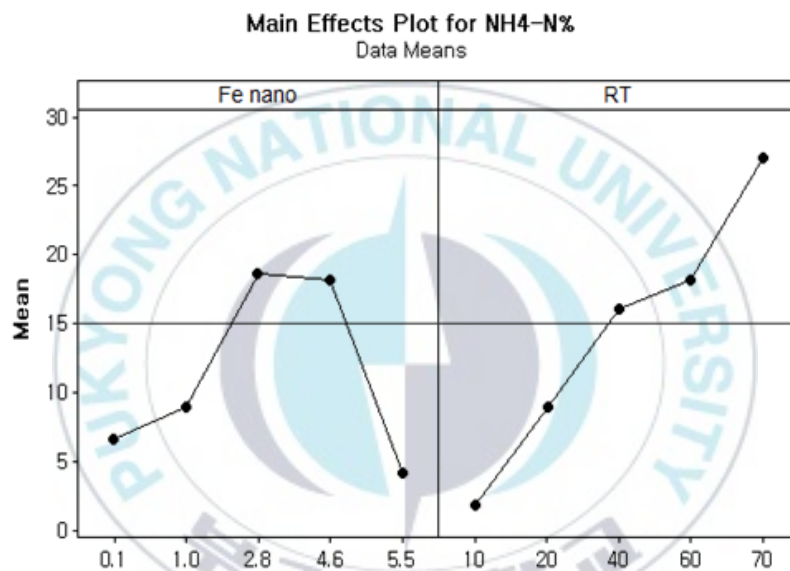


Fig. 4.10 Main effects plot for NH₄-N(%)

4.3. Fe-TiO₂ LED 광촉매 공정을 이용한 양식장 유기물

질 및 질소제거 최적화

중첩 등고선도는 여러 반응변수의 타협 영역을 시각적으로 확인시켜주는 그래프이다, 실험에 있어 하나의 반응변수만을 고려하는 것 보다 여러 개의 반응변수를 동시에 고려한 설계를 하는 것이 현명하다 중첩 등고선도는 이런 경우 여러 반응변수들의 타협 영역을 시각적으로 확인시켜 준다(이레테크,2005)

중첩 조건으로 UV 254 제거율 30~35%, 암모니아 제거율 20~ 25%로 확인되었고, 그림의 흰색부분이 UV 제거율, 암모니아 제거율을 동시에 만족시키는 독립변수의 범위이다. 제시된 UV 254 제거효율과 암모니아의 제거효율을 보이기 위한 적정 Fe 첨가량은 2~4g/L이며, 반응시간은 50~70 min이 적절하였다.

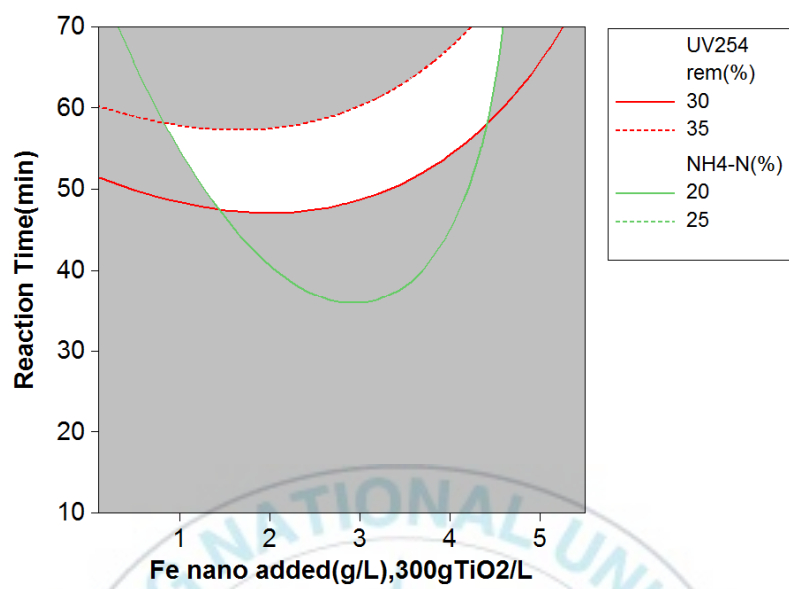


Fig. 4.11 Overlaid contour plot of humic acid and NH₄-N removal efficiency

제 5 장 결론

해수에 존재하는 유기물질과 암모니아의 LED/UV 광촉매 공정에서 광촉매로서 TiO₂에 Fe를 첨가하여 LED/UV의 반응시간과 Fe첨가농도를 변화시키며 반응표면 분석법에 의한 실험을 진행하고 모형을 선정한뒤 운전인자의 최적화를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Fe-TiO₂/LED 광촉매 반응을 통하여 Fe첨가량, 반응시간의 변화에 따른 유기물질의 제거율은 최대 39%, 최소 11.4 %의 제거효율을 나타내었고, Fe 첨가량과 반응시간 변화에 따른 UV254 제거효율을 비교해봤을 때 반응시간이 증가함에 따라 처리효율이 변화하였고, Fe첨가량 1.5~3g/L, 반응시간 60~70min에서 유기물질의 UV254가 32%이상 제거되는 것을 확인할 수 있었다.

2. Fe-TiO₂/LED 광촉매 반응을 통하여 유기물질의 제거율 속도 산출을 Minitab을 이용하여 코드화된 Fe 첨가량, 반응시간의 변화에 따른 유기물질의 제거율이 변화하는 처리속도를 회귀분석을 통하여 산출하였다. Fe 첨가량에 따른 유기물질의 처리속도를 구할수 있었고 Fe 첨가량 1.0 g/L에서 가장 빠른 1차 반응속도상수를 나타내었고, 광촉매 반응을 통한 반응속도상수는 다음과 같이 도출되었다.

Fe 0.1g/L	0.1931 /hr
Fe 1.0g/L	0.2093 /hr
Fe 2.8g/L	0.1704 /hr
Fe 4.6g/L	0.1751 /hr
Fe 5.5g/L	0.1497 /hr

3. Fe-TiO₂/LED 광촉매 반응을 통하여 Fe 첨가량, 반응시간의 변화에 따른 초기 암모니아 측정값은 1 mg/L 이었으며 최대 24.91 % 최소 9.29%의 처리효율을 나타내었고, Fe 첨가량과 반응시간에 따른 암모니아성 질소의 제거효율을 비교해봤을 때 반응시간이 증가함에 따라 처리효율이 변화하였으며, Fe첨가량 2.5~3.5g/L, 반응시간 60~70min에서 유기물질의 UV₂₅₄가 25 %이상 제거되는 것을 확인할수 있다.

4. 주효과도를 통하여 암모니아 제거에대한 운전인자의 주효과도를 통하여 Fe첨가율보다 반응시간이 암모니아 질소 제거율에 더큰 변수로 작용하는 것을 확인할수 있었다.

5. Fe-TiO₂/LED 광촉매 공정을 통한 양식장 유기물 및 암모니아 질소제거의 최적화를 중첩 등고선도로 확인하였다. 중첩 등고선도를 통하여 제시된 UV₂₅₄ 제거효율과 암모니아의 제거효율을 보이기 위한 적정 Fe 첨가량은 2~4 g/L로 반응시간은 50~70 min이 적절하였다.

참 고 문 헌

- Cy H. Pollema, Emil B.Milosavljevic, James L. Hendrix, Ljiljana Solujic, John H Nelson(1992)., Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia(Ammonium Ion)to Nitrite or Nitrate at TiO₂ Particles. *Monatshefte für Chemie* 123, pp.333-339
- Jang, M.H., Lee, S.M., Yang, J.K.(2003) Removal of Cr(6) and Humic Acid by using TiO₂ Photocatalysis *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 25(6), 694-700
- Jo, C.W.(2006),Applicable Feasibility of Fenton Oxidation and Zeolite Ion Exchange Processes for Removal of Non-Biodegradable Matters and Ammonia in Wastewater., Master. Thesis, Chonbuk National University, Chonbuk, Korea
- Jung, H.H.(2012) A Study on the Organic Compounds Purification of the Lake Water using a Photocatalytic Reaction, Master. Thesis, Chongnam National University, Korea
- Kang,K.M(2008) A Study on the removal of ammonia by switching polar electrochemical reactor and its application in recirculation of aquacultural water master, Thesis, Pukyong National University, Busan, Korea
- Kim, C. K.(2010) A study on the Characterization of Dye Wastewater Treatment using Ultrasonic and UV/TiO₂, Doctor. Thesis, Keimyung University, Korea.
- Kim, J. S.(2005) Photodegradation of a Trichloroethylene(TCE) by Fluidized-Bed Reactor with TiO₂/SiO₂, Master, Thesis, Pukyong National University, Busan, Korea.
- Kim, S. H.(2016) Variation of water quality and storm runoff impact in the Suyeong River , Doctor. Thesis, Pukyong National University, Busan,Korea.
- Kim,H.S., Jo,S.H., Yoon,K.Y., Kim,I.K(2005) Degradation of 1,4-Dioxane by Advanced Oxidation Processes, *Journal of JOURNAL OF THE KOREAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS B* 25(5B), 413-417

- Khuri, A.I. and Cornell, J.A.(1996), Response surface, Design and analysis, 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York.
- Lee, B.H., Jung, W.S.(1995), Removal Efficiencies of Low Concentration of the Organic Pollutant in Water Using Ozone/Hydrogen-Peroxide Advanced Oxidation Process. *Korean Society Of Environmental Engineers* 1995.12, pp.65-68
- Lee, H.G. (2014) The Basic Study for Removing Odor Causing Materials and DBPs from Water Treatment Plant Using UV/TiO₂ TMiP, Doctor. Thesis, Kyungpook National University, Korea.
- Lee, J.H., Lee, K.W., Choi, G.S.(2014) A Design of Compact Sterilizer using UV LED chip for Photo Catalysis, *The Korean Society of Mechanical Engineers*, 159-159
- Lee, S.M.(2015) Generation of Free Residual Chlorine and Nitrogen Removal Characteristics in Aquaculture by using Electrolysis, *Master, Thesis, Pukyong National University, Busan, Korea*
- Lim, J.H., Hwang, C.S., Yoon, W.S., Yoon, J.H., Kim, Y.M., Kim, D.H., Lee, T.K.(2005) 해수양어장 수질개선을 위한 복합 반응시스템 개발 연구, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 2005, Vol. 11, No. 1
- Neval Baycan Parilti, Ceyda S.Uyguner Demirel, Miray Bekbolet.(2011), Response surface methodological approach for the assessment of the photocatalytic degradation of NOM. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 225 pp.26-35.
- Oh, Y.H., Lee, H.U., Park, S.J., Park, J.W., (2016) Identifications of Optimal Conditions for photo-Fenton Reaction in Water Treatment, *Journal Soil Groudw. Environ.*, 21(1), pp.86-93.
- Park, S.D., Kim, P.K., Jeon, J.K.(2014) Effect of Ammonia Concentration in Rearing Water on Growth and Blood Components of the Parrotfish *Oplegnathus Fasciatus*, *Kor J Fish Aquat Sci* 47(6), 840-846
- Park, S.I., Yoon, J.K., Lee, S.J., Ryu, I.S., Kim, G.D.(2016) A feasibility study on photocatalytic reaction module integrated with UV LED, *The Korean Society For New And Renewable Energy* 2016, 5, 162-162

- Shin, J.W.(2006) Photocatalytic oxidation of humic substances and alachlor for drinking water, Master. Thesis, The University of Seoul, Korea.
- Shim, E.J., Park, M.S., Her, A.Y., Joo, H.K., Yoon, J.Y.(2009) Fabrication of TiO₂ Electrode with Seawater Production of Hydrogen and Cr(VI) Reduction., *The Korean Society for New and Renewable Energy* November,2009, pp.226-229
- So, J. Y.(2011) Degradation of Humic acid by Photooxidation Process using Metal and Nonmetal doped TiO₂, Master. Thesis, Kangwon National University, Chuncheon, Korea.
- Yoon, C.J, Heo, C.D., Kim, S.W., Kim, I.S., Park, S.C.(1999) Ammonia Removal of Aquacultural Water by Electrochemical Method. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*
- Yoon,S.H.(2005) The Improvement of Aquaculture Water by Using Effective Microorganism, Master. Thesis, Sunchun University, Korea
- Yu,M.H.(2001) Study of Photocatalytic Reaction, Mater.Thesis, KookMin University, Korea.
- 이승훈(2008) Minitab을 이용한 공학통계 자료분석,이레테크