

# 전기화학적 산화를 이용한 염료 처리에 중심합성설계와 반응표면분석법의 적용

김동석 · 박영식\*

대구가톨릭대학교 환경과학과, \*대구대학교 보건환경전공  
(2009년 6월 9일 접수; 2009년 8월 4일 수정; 2009년 9월 2일 채택)

## Application of the Central Composite Design and Response Surface Methodology to the Treatment of Dye Using Electrochemical Oxidation

Dong-Seog Kim and Young-Seek Park\*

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

\*Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea

(Manuscript received 9 June, 2009; revised 4 August, 2009; accepted 2 September, 2009)

### Abstract

The aim of this research was to apply experimental design methodology in the optimization condition of electrochemical oxidation of Rhodamine B(RhB). The reactions of electrochemical oxidation were mathematically described as a function of parameters amounts of current, NaCl dosage, pH and time being modeled by the use of the central composite design, which was used for fitting quadratic response surface model. The application of response surface methodology using central composite design(CCD) technique yielded the following regression equation, which is an empirical relationship between the removal efficiency of RhB and test variable in actual variables: RhB removal (%) =  $3.977 + 23.279 \cdot \text{Current} + 49.124 \cdot \text{NaCl} - 5.539 \cdot \text{pH} - 8.863 \cdot \text{time} - 22.710 \cdot \text{Current} \cdot \text{NaCl} + 5.409 \cdot \text{Current} \cdot \text{time} + 2.390 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{time} + 1.061 \cdot \text{pH} \cdot \text{time} - 0.570 \cdot \text{time}^2$ . The model predicted also agree with the experimentally observed result( $R^2 = 91.9\%$ ).

**Key Words** : Response surface methodology(RSM), Electrochemical oxidation, Central Composite Design (CCD), Analysis of variance(ANOVA), Dye, Optimization

## 1. 서 론

최근에 고급산화법(AOPs, advanced oxidation processes) 등을 비롯한 많은 공정들이 염색폐수와 같은 난분해성 물질 처리를 위하여 연구되고 있다<sup>1)</sup>. 그중

에서 전기화학적 처리법은 용해성 전극을 이용하여 전해과정 중 양극에서 용해된 금속이온들이 가수분해되어 생성된 금속 수산화물에 의해 오염물질을 응집, 침전시키는 전해응집법과 불용성 전극인 촉매성 산화물 전극(DSAs, dimensionally stable anodes)을 이용하여 오염물질을 산화시키는 전기산화법으로 나눌 수 있다. 전기산화법은 양극에 의한 직접 산화와 전극에서 발생하는 각종 산화제에 의한 간

Corresponding Author : Young-Seek Park, Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea  
Phone: +82-53-650-8043  
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

접 산화에 의한 2단계로 산화가 이루어진다<sup>2)</sup>.

전기화학적 처리법은 소규모 수처리에서도 처리 효율이 높고, 반응의 제어가 용이하며, 슬러지 발생량이 적으며, 난분해성 독성물질의 파괴능력이 우수한 장점이 있어 전기화학적 처리에 대한 관심이 높아지고 있다<sup>3~5)</sup>.

전기화학적 처리법은 다양한 인자에 영향을 받으며 공정최적화 및 설계시 각 인자의 영향을 정량적으로 규명할 수 있는 방법이 요구된다<sup>6)</sup>. 그러나 전기분해에 대한 대부분의 연구에서 운전 인자인 전류, 전해질 투입량, pH 조절 등이 실험자의 주관적 판단 하에서 실험이 수행되어 랜덤화, 반복, 블록화 등 실험설계의 객관성, 정확성 및 오차항의 해석에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 또한 이런 연구들은 한 변수(factor)를 고정하고 몇 가지 수준(level)에 따라 수행되기 때문에 정확한 조건에서 반응치 값에 대한 최적화 값을 찾기가 어렵고 어떤 조건들이 반응치 값에 가장 영향을 많이 미치는지 이들 요인 사이의 효과 분석을 해석하고 정량화하기는 매우 어렵다. 특히 랜덤화 실험을 전혀 고려하지 않아 숨어 있는 주요 요인, 수준 및 모델에 대한 정량적 해석이 어렵다<sup>7)</sup>.

최근 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 모델의 최적 조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 반응표면분석(RSM, response surface analysis) 기법이 기계, 식품 및 화학분야 등에서 도입되어 제품의 품질관리 및 제조공정의 최적화와 신제품 개발시 예측 및 적용하기 위한 연구가 이루어지고 있으나, 환경 분야에서는 최근에 몇몇 연구자들을 통해서 새로이 연구되고 있는 분야이다. 염색폐수, 화학공정에서 배출되는 폐수, 폐놀함유폐수 및 지하수 처리수 등의 분야에서 오존 산화, 광촉매 산화, 펜톤 산화 등에서 처리조건의 최적화를 제시하였다<sup>8~10)</sup>.

본 연구에서는 전기분해 반응에서의 발암성 안료인 Rhodamine B(RhB) 분해에 영향을 미치는 인자에 대한 통계학적 해석, 모델식 구축 및 반응표면분석법(RSM, response surface methodology)을 이용한 등고선 분석(contour plot)과 3D plot 분석을 도입하여 반응조건의 최적화에 목적을 두고 실험계획법 중 중심합성설계(CCD, central composite design)를 적용

하여 실험을 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

분해대상 물질은 양이온성 염료인 RhB를 사용하였다. RhB 분해 실험과 산화제 생성 실험에 사용한 반응기는 회분식으로 제작하였으며 반응기의 부피는 1 L이었다. 양극과 음극으로는 63 x 115 mm 크기의 메시형 Pt를 사용하였다. 양극과 음극 사이의 충전 물질로 GAC(granular activated carbon)를 이용하였다. GAC는 양극과 음극 사이에 50 g을 충전하였고, 직류 전원공급기(model Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다(Fig. 1). 3차원 전극은 실험 전 흡착에 의한 분해를 막기 위하여 실험 농도와 같은 농도의 RhB 용액에 하루 동안 침침 시킨 뒤 실험하였다.

### 2.2. 분석 및 측정

RhB의 농도는 UV-VIS spectrophotometer(model Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수 파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다.

### 2.3. 실험 계획, 자료 분석 및 공정 최적화

본 연구에서는 다른 인자들은 고정하고 한번에 한 인자를 변화시켜 고찰하는 전통적인 최적화 방

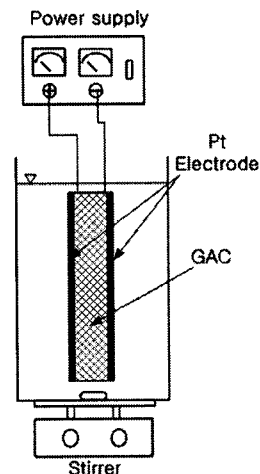


Fig. 1. Schematic diagram of 3-dimensional electrode reactor.

법인 OFAT(one-factor-at-a-time)방법 대신 RhB 처리 효율에 미치는 공정변수들의 영향에 대해 연구하였다. 공정 인자들은 공정변수사이에서 복잡한 상호작용의 결과로서 시너지 효과를 포함할 수 있다. 그러나 OFAT 방법을 이용한 종래의 최적화의 적용은 공정 최적화에 적절하지 않고, 시간을 소비하며, 정확한 공정 최적화가 반드시 이루어지는 것은 아니다. 종래의 OFAT 방법에 의한 공정 최적화의 단점을 극복하기 위하여 통계적인 설계 툴(statistical design tools)에 기초한 실험적인 공정 최적화가 이루어져야 한다. 반응표면분석법은 실험을 설계하고, 모델을 세우고, 공정변수들 사이의 상호작용의 예측과 목표 반응치를 예측하기 위하여 변수들의 최적 조건을 찾는 일련의 수학적이고 통계적인 방법으로 실험 수를 줄여 실험과 관련한 시간과 비용을 줄이는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 또한 반응표면분석법은 화학 반응과/또는 산업 공정의 최적화에 유용한 통계적 방법이다<sup>12)</sup>. 문제를 해결하기 위하여 실험을 행하고, 데이터를 취하여 통계적 방법으로 데이터를 분석하여 최소의 실험횟수에서 최대의 정보를 얻기 위해 계획하여 실험을 행하는 실험계획법(design of experiments)에서 얻어진 실험 자료를 분석하여 반응변수에 영향을 주는 유의한 요인 효과들을 찾고 반응변수를 최적화하는 공정조건을 찾는데 반응표면분석법이 널리 사용된다<sup>12,13)</sup>.

반응표면분석법은 여러 개의 설계변수  $X_1, X_2, \dots, X_k$ 가 복합적인 작용을 함으로서 어떤 목적함수  $n$ 에 영향을 주고 있을 때 이러한 설계 변수의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법을 말한다. 여기서 독립변수는 어떤 반응에 영향을 미치는 여러 가지 인자(factor)를 말하며, 일반적으로 독립변수들은 실험자에 의해 임의로 조절될 수 있는 양적변수(quantitative variable)들이다. 실제의 문제, 특히 실험구조에서 명확하게 수학적으로 표현하기 힘든 것이 대부분이다. 그러므로 실험에 의하여 독립변수와 종속변수와의 관계를 예측할 수 있다면 쉽게 최적화에 이용할 수 있기 때문에 반응표면분석법이 유용하다고 할 수 있다<sup>14)</sup>.

본 연구에서는 시스템 특징을 포함하는 수많은 변수들이 있는 상황에서 많이 사용되고, 환경 분야에서는 광-펜톤 유사 공정, 광촉매 산화<sup>15)</sup>, 응집 공정<sup>16)</sup>에서 수처리 공정의 최적화를 위해 사용된 중심

합성설계(CCD, central composite design)를 이용하여 3차원 전극에서의 전기분해 반응의 최적화를 위해 적용하였다.

중심합성설계는 연속 실험에 대한 이상적이고 효율적인 실험계획법이고, 충분한 수의 실험값들이 이용될 때 적합성결여(lack of fit)를 테스트할 수 있다. 중심점으로 5개의 같은 실험을 포함하여 중심합성설계에서 4개의 독립변수를 선택할 경우 실험해야 하는 수인 30개의 시험이 본 실험에서 행하였다.

전류, 전해질인 NaCl 농도, pH 및 시간이 독립변수, 공정-특유 변수(process specific variables)로 선택되었고, RhB 제거율을 종속변수(response)로 설정하였다. 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 RhB에 대해 행해진 기초 연구와 관련 문헌에 기초를 두고 선정하였고, Table 1에 나타내었다<sup>17)</sup>.

실험 자료는 Design-Expert 7.1 소프트웨어를 사용하여 분석하였고 2차 다항식으로 구하였다. 다음의 식은 종속변수와 독립변수 사이의 상관관계를 얻기 위해 적용한 식이다<sup>14)</sup>.

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

식 (1)에서 Y는 예측된 종속변수(response),  $X_i$ 는 독립변수,  $b_0$ 는 상수 계수(constant coefficient),  $b_i$ ,  $b_{ii}$ 와  $b_{ij}$ 는 교호작용 계수(interaction coefficient)이다. 다항식 모델의 적합도의 질(quality of fit)은 상관관계 계수(correlation coefficient ( $R^2$ ))로 표현하였다. 모델 F-값(Fisher variation ratio), 확률 값(probability value, Prob > F)과 적절한 정확도(adequate precision)는 적용한 모델의 중요도와 적정성을 보여주는 주요 지표이다. 통계적 중요도는 프로그램의 F-테스트에 의해 검사하였다. 다중반응(multiple response)의 동시 고려는 먼저 적절한 반응표면모델을 세우고 모든 반응치를 최적화하는 일련의 운전조건을 찾거

Table 1. Experimental design of electrochemical treatment of Rhodamine B wastewater

Process variables	Real values of the levels				
	-2	-1	0	1	2
Current, A	1	1.5	2	2.5	3
NaCl dosage, g/L	0.5	1	1.5	2	2.5
pH	3	5	7	9	11
Time, min	1	3	5	7	9

나 적어도 원하는 범위 내에서 유지될 수 있는 운전 조건을 구하는 것이다<sup>12)</sup>.

Design-Expert 소프트웨어의 최적화 모듈은 각각의 반응치에 대한 필요조건들을 동시에 만족시킬 수 있는 인자 수준 (factor levels)들을 조합하여 조사한다. 공정 최적화를 위해서는 각 공정변수(독립변수)와 반응(종속변수)에 대한 원하는 목표가 먼저 확립되어야 한다. 본 연구에서는 반응치에 대해 원하는 목표인 RhB 제거율의 “최대화”를 위해 선택되었고, 공정변수(전류, NaCl 첨가량, pH 및 시간)가 ‘within range’로 선택되었다. 선택 후 이들 개별 목표는 최선의 최대화를 찾기 위해 소프트웨어에 의해 총괄 바람직함 함수(overall desirability function)로 조합되었다<sup>18)</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 3차원 전극에서 기존 실험기법에 의한 성능 고찰

3차원 전극을 개발하기 위하여 양극과 음극으로

는 Pt 전극, 충전물로는 입상 활성탄(GAC), ACF(activated carbon fiber) 및 활성탄이 코팅된 부직포를 충전하여 실험한 결과 활성탄이 충전된 3차원 전극의 RhB 분해 성능이 가장 우수하였고, 최적 충전량은 50 g이었다<sup>17)</sup>. 예비실험결과 실험한 RhB가 9분 내에 모두 제거되었으므로 실험시간을 9분으로 고정하여 실험하였다. GAC가 50 g 충전된 Pt-GAC-Pt의 3차원 전극에서 전류, NaCl 농도, pH 및 시간에 대해 RhB 처리율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a)는 NaCl 농도가 1 g/L인 조건에서 전류를 0.5~3 A로 변화시켜 9분에서의 RhB 제거율을 나타내었다. 2.5 A까지는 전류 증가에 따라 RhB 제거율이 증가하는 경향을 보였으나 3 A로 증가하면서 더 이상의 RhB 제거율 증가가 나타나지 않아 최적 전류는 2.5 A인 것으로 사료되었다. Fig. 2 (b)는 전류를 2.5 A로 고정하고 NaCl 농도를 0.5~2.5 g/L로 변화시켜 반응 9분에서의 RhB 제거율을 나타내었다. 최적 NaCl 첨가량은 1.5 g/L로 나타났다. Fig. 2 (c)는 전류를 2.5 A, NaCl 농도를 1.5 g/L 시간 9분으로 유지한 조

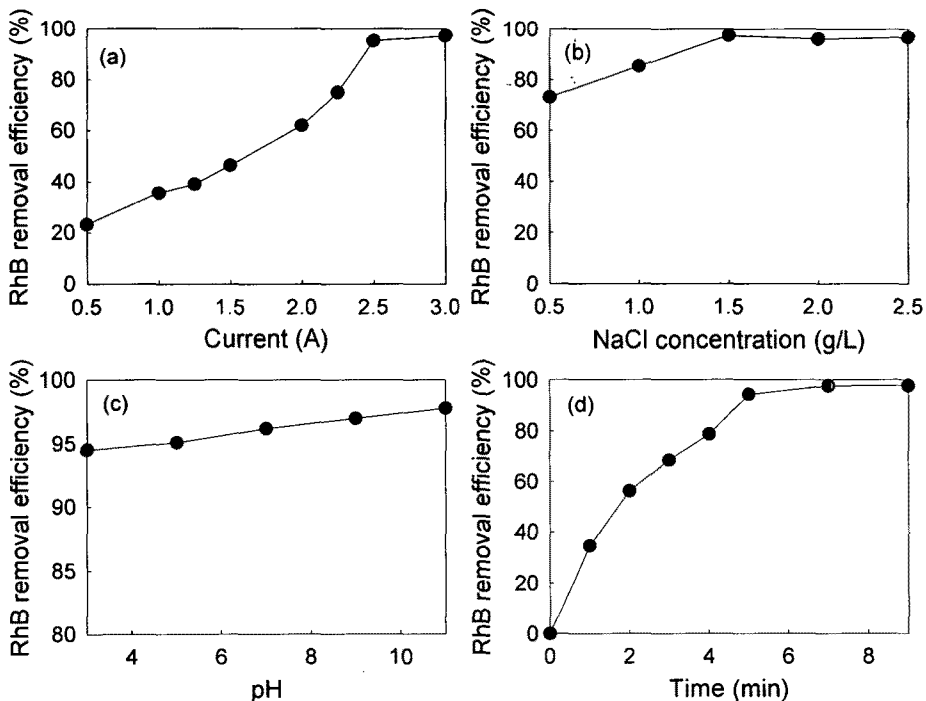


Fig. 2. Effect of operational parameters on the RhB removal efficiency with electrolysis formation: (a) current, (b) NaCl dosage, (c) pH, (d) time.

건에서 pH 변화에 따른 RhB 제거량을 나타내었는데, pH가 증가하면서 처리율이 증가하는 경향을 보였으나 효과는 크지 않았다. Fig. 2 (d)는 전류를 2.5 A, NaCl 농도를 1.5 g/L, pH를 11로 유지한 조건에서 시간에 따른 RhB 제거율을 나타내었다. 시간이 증가함에 따라 RhB가 빠르게 제거되었으며 반응 7분 후 대부분의 RhB가 제거되었고, 7분 이상에서는 RhB 제거율이 둔화되었다.

Fig. 2의 결과는 기존에 많이 이용되어 온 실험방법으로 한번에 한 개의 독립변수의 수준만을 변화시키고 나머지 독립변수들의 수준 값을 고정시킨 후에 실험을 실시하는 OFAT 방법으로 전류와 반응

시간이 RhB 제거율에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있으나 정확한 최적 조건에 대한 자료를 얻기는 어려웠다. 임 등<sup>13)</sup>은 OFAT 방법에 의해 최적조건을 찾을 수도 있지만 경우에 따라서 국소 최적(local optimum)일 수 있는 단점이 있다고 보고하였다.

### 3.2. 3차원 전극을 이용한 RhB 제거에 대한 모델 결과 및 잔차분석

중심합성설계에 의해 나타난 대로 4 가지 공정변수를 바꾸어 3차원 전극을 이용한 전기분해 반응에 의하여 RhB 분해에 대한 30개의 실험을 수행한 후 RhB 제거에 대한 실험값과 예측값을 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. Table 2에 나타내었듯이 실험값은

**Table 2.** Experimental design matrix and response based on experimental runs and predicted values on RhB removal efficiency proposed by CCD design

Run	Independent variables				Response (Y)	
	X1	X2	X3	X4	Experimental	Predicted
	Current (A)	NaCl (g/L)	pH	Time (min)	RhB removal efficiency (%)	RhB removal efficiency (%)
1	1.5	2	5	7	85.1	82.3
2	2	1.5	7	5	66.4	67.9
3	2	2.5	7	5	83.9	83.5
4	2	1.5	7	1	20.5	27.5
5	2	1.5	3	5	77.7	68.8
6	2.5	2	5	3	60.5	58.3
7	2.5	1	9	7	92.2	92.9
8	3	1.5	7	5	84.4	84.2
9	2.5	2	9	7	98.2	99.8
10	2.5	2	9	3	45.7	48.8
11	1.5	1	9	7	62.3	54.6
12	1.5	2	5	3	66.7	64.2
13	1.5	2	9	7	87.2	86.3
14	1.5	1	5	3	44.9	41.9
15	2.5	2	5	7	98.8	94.5
16	2	0.5	7	5	49.2	52.3
17	2	1.5	11	5	62.1	67.1
18	2.5	1	9	3	61.8	58.6
19	1	1.5	7	5	45.8	50.4
20	2.5	1	5	7	79.8	82.3
21	2	1.5	7	5	66.2	67.9
22	2	1.5	7	9	92.9	91.4
23	1.5	1	9	3	33.4	32.5
24	1.5	1	5	7	44.4	46.9
25	2.5	1	5	3	55.6	58.7
26	1.5	2	9	3	62.9	61.2
27	1.5	2	5	7	66.5	70.5
28	2	1.5	7	5	66.3	67.4
29	2	1.5	7	5	66.2	67.2
30	2	1.5	7	5	66.7	67.6

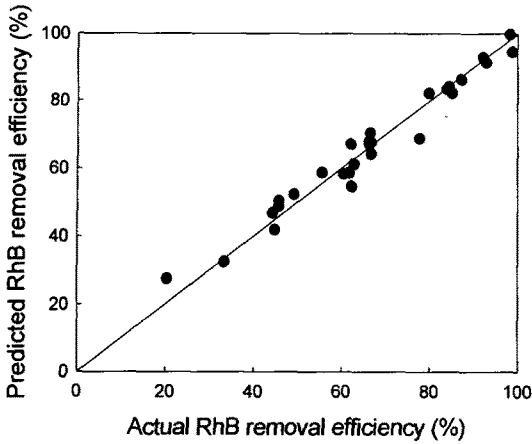


Fig. 3. The actual and predicted plot for RhB removal efficiency.

운전 범위 내에서 20.5~98.8%, 예측값은 27.5~99.9%의 RhB 제거율을 나타내었고 Fig. 3에서 보듯이 실험값과 예측값이 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

이들 결과에 기초를 두고, RhB 제거율(반응치, response)과 독립변수 사이의 상관관계가 다음의 2차 다항식으로 나타났다. 공정변수의 단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 Table 1과 같이 코드화시켜 통일된 변수로 적용하여 산출한 반응 모델은 식 (2)이고 식 (3)은 원래 변수를 적용한 경우이다.

$$\begin{aligned} \text{RhB removal (\%)} = & 67.93 + 16.26A + 15.62B - 0.92C \\ & - 29.09D - 22.71AB + 21.64AD \\ & + 9.56BD + 16.99CD - 9.12D^2 \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{RhB removal (\%)} = & 3.977 + 23.279 \cdot \text{Current} \\ & + 49.124 \cdot \text{NaCl} - 5.539 \cdot \text{pH} \\ & - 8.863 \cdot \text{time} - 22.710 \cdot \text{Current} \\ & \cdot \text{NaCl} + 5.409 \cdot \text{Current} \cdot \text{time} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + 2.390 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{time} \\ & + 1.061 \cdot \text{pH} \cdot \text{time} - 0.570 \cdot \text{time}^2 \quad (3) \end{aligned}$$

모델의 적절성 점검은 적합도(fit)가 부적당하다면 빈약하거나 잘못된 결과를 이끌 수 있는 대략적인 모델 함수로서 자료 분석의 구성요소의 필수적인 부분이다. 전체 모델의 적합성 외에 회귀분석(종속변수와 독립변수 관계) 및 분산분석(각 처리 자료의 변동성 관계)을 통해 전체 모델에 어떻게 영향을 주는 지를 파악하기 위하여 ANOVA(analysis of variance, 분산분석)를 수행하여 Table 3에 결과를 나타내었다.

평균 제곱(mean square)은 각각의 자유도(degree of freedom, DM)로 표현되는 모델과 에러(잔차) 분산 각각의 제곱의 합을 나누어서 구하였다. 모델의 F 값은 잔류평균제곱(residual mean square)으로 모델 평균 제곱을 나누어 구하였다.

Prob > F 값이 0.0500보다 적으면 모델이 유의미하다는 것을 나타내고, 0.1000보다 크면 보통 무의미한 것으로 간주된다<sup>11)</sup>. Prob > Table 3에서 보듯이 F 값이 0.0001로서 모델이 1% 이하의 높은 유의성을 나타내었다. R<sup>2</sup> 값은 0.9188로 모델이 다항식 적합도(fit)를 잘 만족하는 것으로 나타났다. 적합성결여(lack of fit)의 p값이 0.05보다 적으면 예측한 모델이 문제가 있으며, 0.05보다 크면 가정된 모델이 적절하다. 본 연구에서 구한 적합성결여의 p 값이 0.4088로 나타나 ANOVA 절차에서 얻어진 모형이 적절함을 알 수 있었다<sup>14)</sup>.

반응표면 분석을 통해 얻어진 식 (2)와 (3)은 모델의 오차 항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모델의 적합정도를 판단하기 위하여 Fig. 4에 나타내었다. 종속변수의 실제 값과 회귀식에 의한 예측값

Table 3. ANOVA results of the quadratic model for electrolysis using three-dimensional electrode of RhB.

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob > F
Model	9805.26	9	1089.47	25.5	<0.0001
Residual	854.4	20	42.72		
Lack of fit	681.40	15	45.43	1.31	0.4088
Pure error	173.00	5	34.60		
RhB removal	R <sup>2</sup> =0.9188, Adjust R <sup>2</sup> adequate precision=19.170				

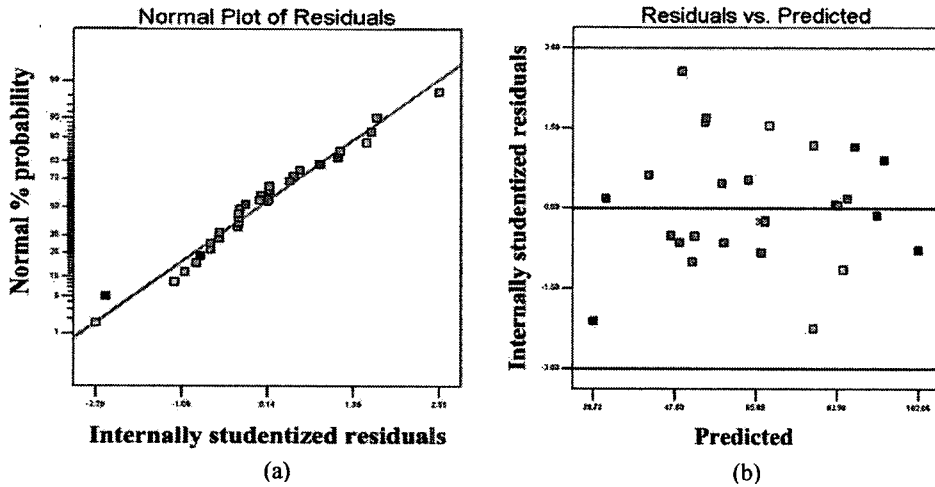


Fig. 4. Residual plot of model for error values: (a) Normal probability plot of the residuals, (b) Scatter plot of the residuals and predicted.

은 차이가 있는데, 이 차이를 잔차(residual)이라고 한다. 잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규 분포, 평균과 분산, 상호독립성 및 독립변수와 종속 변수 사이의 관계가 선형조건을 만족한다는 가정 아래 판단하게 된다<sup>19)</sup>.

Fig. 4 (a)의 표준화 잔차의 정규확률 그림을 살펴 보면 개략적으로 직선관계를 따르고 있어 잔차의 정규성을 가정할 수 있었다. Fig. 4 (b)에 주어진 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 살펴보면  $\pm 2.5$ 이내의 수평밴드 내에서 랜덤하게 퍼져 있으므로 오차의 등분산성을 만족하면서 선택된 모형이 적절함을 알 수 있었다.

### 3.3. RhB 처리에 대한 반응표면도와 등고선도 plot와 공정 최적화

3.1 절의 기존 실험기법에 의한 성능 최적화에서 최적 전류 2.5 A, NaCl 농도를 1.5 g/L, pH를 11로 유지한 조건에서 시간에 따른 RhB 제거율을 보면 7분 이상에서 97.6%이상의 RhB 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 Pt-GAC-Pt 전극을 사용한 RhB 분해반응에서 반응조건은 각각의 조건에 따라 복잡하게 상호작용하기 때문에 OFAT 방법을 이용한 RhB 제거율은 예측이 어려운 단점이 있다. 따라서 기존의 연구자들에 의해 수행된 OFAT 방법이 아니라 모든 변수들 내 모든 수준을 랜덤화, 반복성 및 블록화 원리에 따라 등간격 배열에 의한

MFAST(multi-factor at the same time) 방법으로 실험을 수행하고 모델링 하였다.

Fig. 5에 다른 조건은 일정한 상태에서 전류, NaCl 농도, pH 및 시간 각각의 변화에 대한 주효과도를 나타내었다. 주효과도는 기울기가 클수록 주 효과가 큰 것을 나타낸다<sup>19)</sup>. 그래프를 보면 전류에 대한 주효과가 가장 크고 NaCl 농도와 시간이 그 다음이고 pH의 효과가 가장 작은 것으로 나타났다.

인자들의 교호작용에 의한 교호 효과를 분석하기 위하여 두 변수는 일정한 조건에서 다른 두 변수는 실험 범위 내에서 변화시켜 모델-예측반응(model-predicted responses)에 대한 3차원 (3D) 반응표면도와 2차원(2D) 등고선도(contour)를 Design-Expert 소프트웨어를 이용하여 구하였다. 이를 3차원 전극을 이용한 RhB 처리에 대한 공정변수와 output 사이의 상호관계를 평가하는데 이용하였다. 식 (2)와 (3)의 모델식에서 나타난 항 중 계수가 가장 높아 가장 의미가 있는 NaCl\*전류의 효과에 대해서 나타내었고, 전류\*시간, NaCl\*시간, pH\*시간항은 나타내지 않았다.

시간과 pH가 일정한 조건(pH = 7; Time = 9 min)에서 전류와 NaCl 농도를 각각 1.0~3.0 A와 0.5~2.7 g/L로 변화시켰을 때 전류와 NaCl 농도 변화에 대한 RhB 농도변화를 2D와 3D로 Fig. 6 (a)와 (b)에 나타내었다. 시간과 pH가 일정한 조건에서 전류와 NaCl 첨가량이 변할 때의 대략적인 RhB 제거에 대

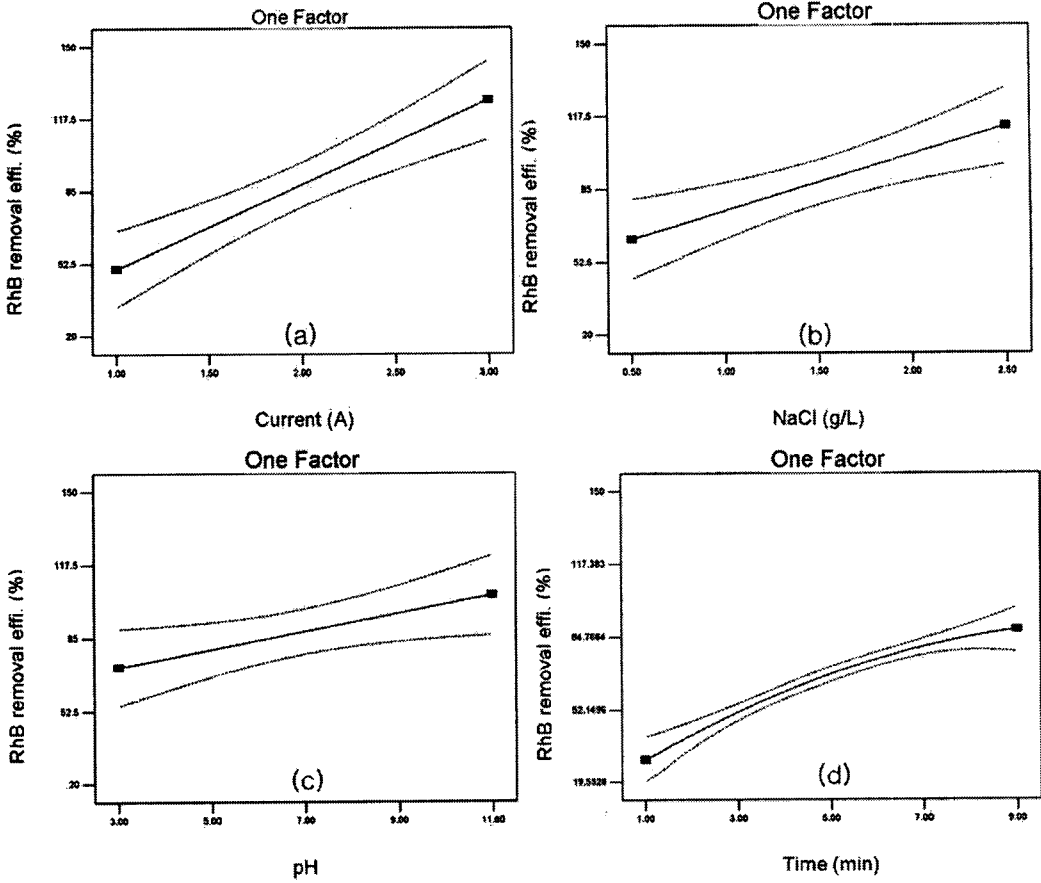


Fig. 5. Main effect plot for RhB removal efficiency.

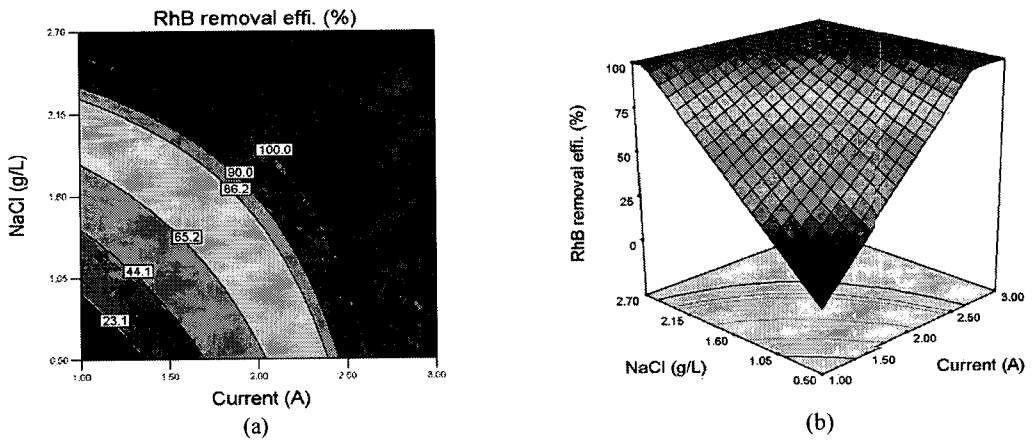


Fig. 6. Contour (a) and response surface (b) plots for percent RhB removal as a function of initial NaCl dosage and current (time=9 min; pH= 7).



한 경향을 알 수 있었다.

두 변수를 고정한 조건에서 다른 두 변수 변화에 따른 RhB 예측 제거 농도와 범위를 Fig. 6과 같은 등고선도와 반응표면도를 통해서 알 수 있으나 정확 값의 예측을 위해서 Design-Expert 프로그램에서 최적화 단계의 “numerical optimization”을 이용하여 전류, NaCl 투입량, RhB 농도 및 시간을 계량인자의 범위인 ‘in range’로 선택하고 반응변수인 RhB 제거율은 “maximize”로 선택한 뒤 “desirability” d를 가장 크게 하는 최적 조건을 찾은 결과 단일 값을 얻을 수 있었다.(예, 전류 2.70 A, NaCl 투입량 2.02 g/L, pH 3.37, 시간 9.37 min인 조건에서, desirability가 1 이고 100%의 RhB 제거율을 얻을 수 있는 것으로 예측되었다.) 일정 % 이상의 RhB 제거율을 얻을 수 있는 조건을 구하기 위하여 시간이 9분, pH를 7로 고정한 조건에서 “graphical optimization”을 수행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 주어진 시간과 pH에서 판정기준으로 선정한 100%의 RhB 제거율을 얻을 수 있는 전류와 NaCl 투입량에 대한 영역이 B로 나타났었다. 시간과 pH를 바꿀 경우 ‘Overlay plot’도 변하며 달라진 RhB 제거율 범위가 나타난다.

“numerical optimization”에서 구한 최적 조건인 전류 2.70 A, NaCl 투입량 2.03 g/L, pH 3.37, L시간 9.37분에서 추가 실험을 실시하여 실험 값이 관측될 반응값의 신뢰구간을 구하기 위하여 재현성 확인 단계인 “point prediction”에서 95% PI인 70.29%(95%

PI low)~124.8%(95% PI high)범위에 속하면 재현성이 확인된다고 판단된다. 최적 조건에서 실험을 3회 추가 실험한 결과 RhB 제거율은 각각 100%, 98.7% 및 99.9%로 나타나 모델의 재현성이 확인되었다.

## 4. 결론

Pt-GAC-Pt 전극을 이용한 RhB의 제거 실험을 행하였고 반응치에 영향을 주는 요인인 전류, NaCl 첨가량, pH 및 분해시간에 대해 이들 조건의 특성을 파악하고 분석하여 최적의 반응치(결과)를 도출하고자 중심합성설계법과 반응표면분석법을 이용한 결과 다음 아래의 결과를 얻었다.

1) RhB 제거에 대한 통계학적 분석에 의해 도출된 모델 예측식은 2차 다항식으로 표현되었고 p값이 0.05이하로 매우 유의하였고 R<sup>2</sup> 값도 91.9%로 잘 맞는 것으로 나타났다.

2) 반응 모델의 잔차분석 결과 정규성(normality), 등분산성(equal variation)을 만족하여 모델에 문제가 없는 것으로 나타났다.

3) 최적화를 수행한 결과 전류, NaCl 농도, pH 및 시간이 증가할수록 RhB 제거효율은 높아지는 것으로 나타났으며, 전류에 대한 주효과가 가장 크고 NaCl 농도와 시간이 그 다음이고 pH의 효과가 가장 작은 것으로 나타났다.

## 참고 문헌

- 1) Ha D. Y. and S. H. Cho, 2003, Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation in the dyeing wastewater treatment efficiency, J. Korean Soc. Environ. Eng., 25(9), 1123-1131.
- 2) Yoon Y. S., 2003, Electrolytic treatment of municipal wastewater, J. Kor. Soc. for Environ. Anal., 6(2), 125-132.
- 3) Chae S. K., 2007, A study on the removal characteristics of hospital wastewater by electrolysis, J. Kor. Soc. of Wat. Sci. and Tech., 15(3), 71-79.
- 4) Chen G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. and Purifi. Tech., 38, 11-41.
- 5) Kim D. S. and Y. S. Park, 2009, A study on the preparation of the dimensionally stable anode(DSA) with high generation rate of oxidants( I ), J. Environ. Sci., 18(1), 49-60.
- 6) Park Y. S., 2008, Decolorization of a Rhodamine B

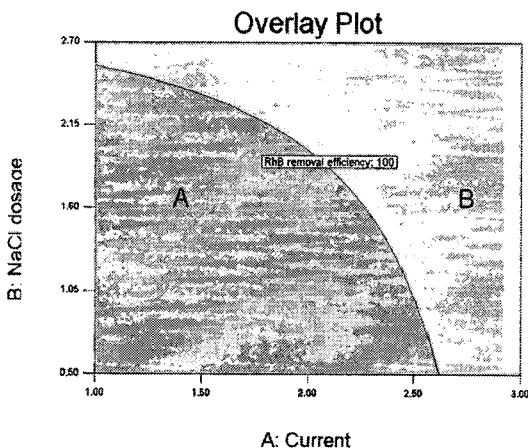


Fig. 7. Overlay plot of plots for graphical optimization (time=9 min; pH=7).

- using Ru-graphite electrode, *J. Environ. Sci.*, 17(5), 547-553.
- 7) Florence B. M., P. C. Edith, M. B. Andre and O. Esther, 1997, Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 108, 65-71.
  - 8) Muthukumura M., D. Sargunamania, N. Selvakumara and J. Raob, 2004, Optimization of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment, *Dyes and Pigments*, 63, 127-134.
  - 9) Benatti C. T., C. R. G. Tavares and T. A. Guedes, 2006, Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewater using the response surface methodology, *J. Environ. Manage.*, 80, 66-74.
  - 10) 조일형, 2008, Photo-Fenton 산화공정에서 박스-벤켄(Box-Benken)법을 이용한 축산폐수의 COD 처리조건 최적화 연구, 대한환경공학회 2008 춘계학술발표회 논문집, 655-661.
  - 11) Arslan-Alaton I., G. Tureli and T. Olmez-Hanci, 2009, Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 202, 142-153, 2009.
  - 12) Myers R. H. and D. C. Montgomery, 2002, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, 2nd ed., John Wiley & Sons, USA, 17-50pp.
  - 13) 임용빈, 박성현, 안병진, 김영일, 2008, 실용적인 실험계획법 -Design-Expert 7& Minitab 활용-, 자유아카데미, 330-360pp.
  - 14) Cho I. H., J. H. Park, Y. G. Kim and H. K. Lee, 2003, Optimization of photocatalytic degradation conditions for dyeing wastewater using response surface method, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 19(3), 257-270.
  - 15) Cho I. H. and K. D. Zoh, 2007, 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, *Dyes and Pigments*, 75, 533-543.
  - 16) Cho I. H., N. H. Lee, S. W. Chang, S. W. An, Y. H. Yoon and K. D. Zoh, 2007, Analysis of removal characteristics and optimization of livestock wastewater using a factorial design in the coagulation process, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 23(1), 111-121.
  - 17) 박영식, 김동석, 2008, 3차원 전극을 이용한 염료의 색 제거, 한국환경과학회 추계학술발표대회, 17(1) 213-216.
  - 18) Design-Expert<sup>®</sup> Software, 2007, Version 7.1 User's guide.
  - 19) Song W. Y. and S. W. Chang, 2009, The study of optimization of NDMA treatment using UV-process, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 25(1), 96-101.