

## 전기응집/부상 공정에서 반응표면분석법을 이용한 TiO<sub>2</sub> 수용액의 탁도 처리조건 최적화

김동석 · 박영식\*†

대구가톨릭대학교 환경과학과, \*대구대학교 보건환경전공  
(2009. 10. 9. 접수/2009. 11. 1. 수정/2009. 11. 25. 채택)

## Optimization of the Turbidity Removal Conditions from TiO<sub>2</sub> Solution Using a Response Surface Methodology in the Electrocoagulation/Flotation Process

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park\*†

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

\*Department of Health & Environment, Daegu University

(Received October 9, 2009/Revised November 1, 2009/Accepted November 25, 2009)

### ABSTRACT

The removal of turbidity from TiO<sub>2</sub> wastewater by an electrocoagulation/flotation process was studied in a batch reactor. The response surface methodology (RSM) was applied to evaluate the simple and combined effects of the three main independent parameters, current, NaCl dosage and initial pH of the TiO<sub>2</sub> solution on the turbidity removal efficiency, and to optimize the operating conditions of the treatment process. The reaction of electrocoagulation/flotation was modeled by use of the Box-Behnken method, which was used for the fitting of a 2nd order response surface model. The application of RSM yielded the following regression equation, which is an empirical relationship between the turbidity removal efficiency of TiO<sub>2</sub> wastewater and test variables in uncoded unit: Turbidity removal (%) = 69.76 + 59.76Current + 11.98NaCl + 4.67pH + 5.00Current × pH - 160.11Current<sup>2</sup> - 0.34pH<sup>2</sup>. The optimum current, NaCl dosage and pH of the TiO<sub>2</sub> solution to reach maximum removal rates were found to be 0.186 A, 0.161 g/l and 7.599, respectively. This study clearly showed that response surface methodology was one of the most suitable method to optimize the operating conditions for maximizing the turbidity removal. Graphical response surface and contour plots were used to locate the optimum point.

**Keywords:** electrocoagulation/flotation, response surface methodology (RSM), Box-Behnken method, TiO<sub>2</sub>, optimization

### I. 서 론

TiO<sub>2</sub>는 높은 백색도와 은폐력 때문에 페인트, 도료, 종이, 플라스틱 및 카드 등에 널리 사용되고 있으며, 사용량은 전 세계에서 연간 400만 톤 이상이다.<sup>1)</sup> 그러나 각종 산업에서 사용되는 TiO<sub>2</sub>는 입자의 크기가 수십 nm~수 μm으로 미세하여 자연 침전이 거의 발생하지 않으며 폐수의 탁도를 높이는 백색도가 높아 2차

오염의 가능성이 커서 효과적인 처리방법이 필요하다.<sup>2)</sup>

이와 같이 TiO<sub>2</sub>를 제거하기 위하여 현재 사용하고 있거나 연구되고 있는 처리법은 침전(sedimentation), 용존공기부상(DAF, dissolved air flotation) 및 전기부상(EF, electroflotation) 등의 공정이 있다. 세 가지 공정 중 침전은 낮은 처리효율과 처리시간이 많이 소요되어 최근에는 사용빈도가 줄고 있는 실정이다.<sup>3)</sup> 용존공기부상 공정은 작은 반응조에서도 처리효율이 높아 각광을 받고 있는 공정인데, 발생기포 크기의 평균 입경이 40 μm으로 10~2000 μm 범위의 큰 입자의 제거에는 효과가 크지만 TiO<sub>2</sub>와 같은 작은 입자의 제거에는 적절하지 않은 것으로 알려져 있다.<sup>4,6)</sup>

†Corresponding author : Department of Health & Environment, Daegu University  
Tel: 82-53-650-8043, Fax: 82-53-650-8049  
E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

반면 전기부상법은 물을 전기분해할 때 발생하는 수소 기포와 산소 기포를 이용하여 고액 분리의 목적을 달성하고자 개발된 방법으로 전기분해로 보다 쉽게 미세한 기포를 얻을 수 있고, 복잡한 기계 장비가 필요하지 않기 때문에 최근 들어 각광을 받고 있는 기술이다.<sup>5,6)</sup> 전기부상법은 철이나 알루미늄 등의 분해성 전극을 이용하거나 전극 성분이 분해되지 않는 촉매성 산화물 전극(DSA, dimensionally stable anode)을 이용하여 기포를 발생시킨다. 분해성 전극은 전극 자체가 분해 되어 현탁, 용존 및 콜로이드성 물질로 수산화물을 형성하기 때문에 응집, 흡착 및 침강 특성이 우수하여 주로 인 제거, 매립장 침출수 제거, 중금속 제거 등 주로 전기응집/부상(electrocoagulation-electroflotation)을 이용한 수처리에 이용되어 왔다.<sup>7,8)</sup>

전기응집/부상 공정은 전극의 용해에 의한 금속 이온 응집제 생산과 응집 작용 및 전극에서 발생하는 수소와 산소 기포에 의한 부상 등 제거 메커니즘이 복잡하게 작용하고 다양한 인자에 의해 처리효율이 영향을 받기 때문에 공정설계 및 최적화시 각 인자의 영향을 정량적으로 규명할 수 있는 방법이 요구된다. 이와 같이 정량적 규명이 어려운 전기응집/부상 공정에 따른 오염물질 제거율을 예측하기 위하여 기존의 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화하거나, 이론적인 반응 모형연구에 많은 노력이 필요하다.<sup>9)</sup>

최근 최소의 실험횟수로부터 최대의 정보를 얻을 수 있는 실험계획법과 실험계획법에 의해 얻어진 실험 자료를 분석하여 복잡한 시스템의 성능을 이해하고 반응변수에 영향을 주는 유의한 요인효과들을 찾고 최적화하는데 반응표면분석법(RSM, response surface methodology)이 도입되어 식품 및 화학분야에서 제품의 품질관리 및 제조공정의 최적화에 대한 연구가 이루어지고 있으나 환경분야에서는 미흡한 실정이다.<sup>10)</sup>

본 연구에서는 전기응집/부상 공정에 의해  $TiO_2$  수용액의 처리에 영향을 미치는 인자에 대한 통계학적 해석, 모델식 구축과 최적화에 목적을 두고 2차 반응표면 모형식을 추정할 수 있는 실험계획법 중 Box-Behnken 방법을 적용하여 3요인 2수준 인자분석을 수행하였다.

## II. 연구방법

### 1. 실험 재료 및 실험 방법

실험에 사용한  $TiO_2$ 는 M 제지에서 종이 제조에 사용하는  $TiO_2$ 를 사용하였다. 임의로 실험 탁도를 2000 NTU로 설정하고  $TiO_2$  농도와 탁도와 관계를 탁도계를 통해 여러 차례 실험한 후 상관관계( $turbidity = 8.1133 \times$

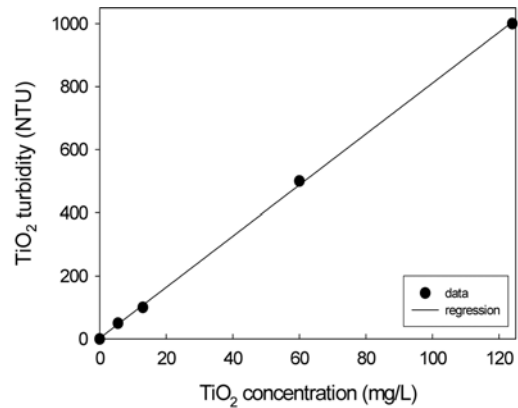


Fig. 1. Relationship between  $TiO_2$  concentration and turbidity.

concentration,  $R^2=0.99$ )를 도출한 뒤  $TiO_2$  25 g/l 수용액에 안정화제로 PVA를 1% 혼합하여 혼합액을 만든 후 혼합액 15 ml를 증류수에 혼합하여 2000 NTU  $TiO_2$  용액 1.5 l를 만들었다(Fig. 1). 다른 NTU를 가지는 탁도는 도출한 상관관계에 의하여 농도를 조절하였다.

실험에 사용한 전극은  $35 \times 35$  mm이고, 지름이 4mm인 구멍이 일정하게 뚫려 있는 알루미늄 판을 양극과 음극으로 사용하였으며, 전극 간격은 2 mm이었다. 실험에 사용한 반응기는 아크릴로 제작하였으며, 반응 부피는 1 l이었다. pH 실험을 제외한 모든 실험은 수돗물을 사용하였으며, pH 조절은 NaOH와  $H_2SO_4$ 를 이용하여 조절하였다. 샘플은 반응기 하부 2 cm 지점에 설치된 샘플 채취구에서 채취하여 분석에 사용하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50V 20A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 반응기에 NaCl이 첨가된  $TiO_2$  수용액 용액을 반응기에 투입하고 전원을 일정시간 공급하여 응집과 부상이 일어나게 한 뒤 전원을 끄고 용액 속에 남아있는 기포가 부상하는 시간인 부상시간은 10분으로 고정하여 실험하였다.

### 2. 분석 및 측정

$TiO_2$  수용액의 탁도는 탁도계(HACH, 2100P Turbidimeter)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 실험 계획, 자료 분석 및 공정 최적화

#### 1) 실험계획법

실험계획법(DOE, design of experiments)은 실험에 대한 계획방법을 의미하는 것으로 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험을 어떻게 실시하고, 데이터를 어떻게 취하며, 어떠한 통계적 방법으로 분석하면 최소의 횟수

로 최대의 정보를 얻을 수 있는 가를 계획하는 것이라고 정의할 수 있다. 실험계획법은 ① 실험목적의 설정 → ② 특성치의 선택 → ③ 인자 및 수준 선택 → ④ 실험배치와 실험순서의 랜덤화 → ⑤ 실험의 실시 → ⑥ 데이터의 분석 → ⑦ 분석결과의 해석과 조치의 순서로 행해진다. 실험계획의 목적을 달성하기 위하여 다음의 기본원리를 이용하여 계획한다.<sup>11)</sup> ① 랜덤화의 원리(principle of randomization), ② 반복의 원리(principle of replication), ③ 블로킹의 원리(principle of blocking), ④ 교란의 원리(principle of confounding), ⑤ 직교화의 원리(principle of orthogonal)

합리적인 실험설계에 의해 얻어진 실험 자료를 분석할 때 일차적인 목적은 반응변수에 영향을 주는 유의한 유인효과들을 찾는 것이고, 그 다음은 반응변수를 최적화하는 공정 조건을 찾는 것이다. 이때 실제로 실험된 실험조건들을 비교하여 최적 조건을 찾는 것보다는 고려된 계량인자들의 관심영역 전체에서 최적조건을 구하고자 하는 경우가 많이 있다. 이를 위해서는 관심영역에 속하는 임의의 계량인자들의 값에서 반응변수를 예측할 수 있어야 한다.<sup>2)</sup>

2) 반응표면분석법

반응표면(response surface)은 반응변수(특성치)와 독립변수(설계변수, 인자)들과의 함수관계를 말한다. 일반적으로 반응표면식은 알려져 있지 않다. 반응표면분석법에서는 반응표면에 대한 적절한 통계적 모형을 가정하고, 독립변수의 여러 조건에서 실험을 수행하여 자료를 얻은 후 회귀분석을 통하여 반응표면을 추정한다. 추정된 반응표면식을 이용하여 독립변수의 변화에 따른 반응변수의 변화 정도를 분석하는 민감도 분석을 행할 수 있고, 반응변수를 최대(소)화하는 독립변수의 수준조합을 찾아내어 제품 및 공정의 최적화를 꾀할 수 있다.<sup>13)</sup>

일반적으로 반응표면식은 알려져 있지 않으므로 근사적인 모형을 상정한 후 결합결여 검정을 통하여 모형식의 적합성을 평가한다. 반응표면분석에서는 근사적인 모형으로 1차 모형 혹은 2차 모형을 사용한다.

예를 들어 독립변수가 둘인 경우 1차 모형은

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \beta_{12} x_{1i} x_{2i} + \epsilon_i \quad (1)$$

으로 표현된다. 그리고 2차 모형은 1차 모형에 제곱 항이 추가되어

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \beta_{11} x_{1i}^2 + \beta_{22} x_{2i}^2 + \beta_{12} x_{1i} x_{2i} + \epsilon_i \quad (2)$$

으로 표현된다.<sup>13)</sup>

본 연구에서는 2차 반응표면 모형식을 추정할 수 있는 실험계획법 중 Box-Behnken법을 이용하여 전기응집/부상 공정에서의 최적화를 위해 적용하였다.

3) Box-Behnken 법

Box-Behnken법은 반응표면설계의 또 다른 방법으로, 1차, 2차 항을 효율적으로 추정하고자 할 때 모든 요인들이 동시에 낮은 수준 혹은 높은 수준이 아니라는 것을 확신할 때 모든 실험이 안정된 영역에서 이루어진다고 확신할 때 활용한다. Box-Behnken법은 요인수가 같을 경우 중심합성설계(CCD, central composite design)보다 실험 횟수가 적다. 꼭짓점에서의 실험이 비용이 너무 많이 들거나 현실적으로 불가능한 경우 유리하게 사용할 수 있어 국내에서 환경분야에 적용할 경우 주로 Box-Behnken법을 이용하여 모형화하여 왔었다.<sup>19,14)</sup>

Box-Behnken 설계는 꼭짓점의 실험점이 포함되지 않는 실험계획으로 육면체의 모서리들의 중심과 전체 실험영역의 중심에서 실험을 하는 계획이다. Box-Behnken 설계의 실험점은 2개의 인자만 상사점인 2<sup>2</sup> (±1, ±1) 수준에서 실험을 하고 나머지 인자는 중앙값인 0으로 고정한다. 2개의 인자는 Box-Behnken 설계가 모든 인자들에 대해서 균형을 맞추기 위하여 실험에 고려된 k개의 인자들 중에서 2개를 선택하는 모든 조합으로 결정되고, n<sub>c</sub>개의 중앙점이 추가되어, 총 실험의 크기는 4 × k(k-1)/2 + n<sub>c</sub>이다. Fig. 2에 k=3인 경우의 Box-Behnken 설계의 실험점이 시각적으로 주어진다. Box-Behnken 설계는 각 인자의 3수준에서 실험하도록 하며 회전성을 갖거나 인자 수에 따라서는 회전성을 갖지 않는다. 회전가능(rotatable) 설계들은 설계 중심으로부터 거리가 동일한 모든 점들에서의 예측 분산을 일정하게 하는 바람직한 성질을 가지고 있어, 예

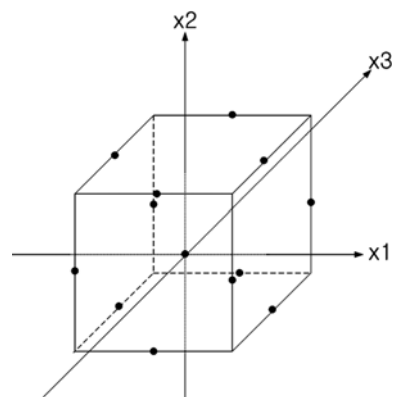


Fig. 2. Box-Behnken design of 3 factors.

**Table 1.** Box-Behnken deign for experiment

Code	Explanatory variables			
	Current (A)	NaCl (g/l)	pH	
Max. level	+1	0.25	0.2	10
Central level	$X_1, 0$	0.15	0.1	6
Min. level	-1	0.05	0	2

Run number	Coded factor			Uncoded factor		
	Current ( $X_1$ )	NaCl ( $X_2$ )	pH ( $X_3$ )	Current	NaCl	pH
1	+1	+1	0	0.25	0.2	6
2	0	0	0	0.15	0.1	6
3	+1	0	+1	0.25	0.1	10
4	0	-1	-1	.15	0	2
5	0	+1	+1	0.15	0.2	10
6	-1	-1	0	0.05	0	6
7	0	0	0	0.15	0.1	6
8	0	0	0	0.15	0.1	6
9	0	-1	+1	0.15	0	10
10	+1	-1	0	0.25	0	6
11	-1	+1	0	0.05	0.2	6
12	-1	0	+1	0.05	0.1	10
13	0	+1	-1	0.15	0.2	2
14	-1	0	-1	0.05	0.1	2
15	+1	0	-1	0.25	0.1	2

측의 질을 향상시킨다.<sup>13)</sup>

본 실험에서는 전류, 전해질인 NaCl 농도 및 pH를 독립변수(설계 변수, process specific variables)로 선택하였고, TiO<sub>2</sub>의 탁도 제거율을 종속변수(response)로 설정하였다. 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 전기응집/부상에 대해 행해진 기초 연구와 관련 문헌에 기초를 두고 선정하였고, Table 1에 나타내었다.<sup>15)</sup> 중심점으로 3개의 같은 실험( $n_c$ )을 포함하여 Box-Behnken 설계에서 3개의 독립변수를 선택할 경우 실험해야 하는 수인 15개의 시험을 본 실험에서 행하였다.

실험 자료는 Minitab 소프트웨어(Ver. 15, Minitab Inc., USA)를 사용하여 분석하였고 식 (2)와 같은 2차 다항식으로 구하였다.

식 (2)에서  $y_i$ 는 예측된 종속변수(response),  $X_i$ 는 독립변수,  $\beta_0$ 는 상수 계수(constant coefficient),  $\beta_1, \beta_2$ 와  $\beta_{12}$ 는 교호작용 계수(interaction coefficient)이다. 다항식 모델에서 적합도의 질(quality of fit)은 상관관계 계수( $R^2$ , correlation coefficient)로 표현하였다. 실험 자료로

다항회귀 모델의 적합도를 평가하고 분산분석(AVOVA, analysis of variance : 각 처리 data의 변동성 관계)를 실시한 뒤 후보 모델에서 각 항들의 추정된 회귀 계수에 대한 적합성 결여(P 값)를 고찰하여 예측한 모델이 적절하지 않게 되는 값인  $P > 0.25$ 인 항을 제거한 뒤 다시 AVOVA를 실시하고 잔차 오차로 실험의 적합성을 검정하였다.<sup>9)</sup> 관심 영역에서 반응표면의 모양을 확인하기 위하여 모델진단 절차를 통과한 모델에 대해 반응표면 그림과 등고선 그림을 그려 확인하였다. TiO<sub>2</sub> 수용액의 탁도 제거율을 최대로 할 수 있는 최적 조건을 찾기 위하여 Minitab의 반응최적화 도구를 이용하여 최적 요인수준을 찾아내었다. 등고선도는 최적화되는 요인수준의 영역을 알 수 있고 최적화 도구로는 최적 요인수준을 정확히 찾아낼 수 있다.<sup>11)</sup>

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 1회 1인자 실험법에 의한 성능 고찰

Fig. 3에 다른 인자는 일정하게 고정된 후 1인자만 변화시켜 실험을 진행하는 전통적인 실험법인 1회 1인자(one factor at a time) 실험법에 의한 결과를 나타내었다.<sup>16)</sup> Fig. 3(a)는 초기 TiO<sub>2</sub> 수용액의 탁도를 2000 NTU, NaCl 농도를 0.5 g/l, 전원공급시간 12.5분, 부상시간 10분으로 고정한 조건에서 전류 변화(0.07~0.5 A)에 따른 탁도 제거율을 나타내었다. 0.07 A의 낮은 전류에서도 90% 정도의 높은 탁도 제거율을 나타내었다. 0.13 A의 전류에서 99.2%의 제거율을 나타내었는데, 목표수질로 정한 10 NTU 이하의 수질을 얻기 위해서는 0.19 A 이상의 전류가 필요한 것으로 나타났다. Fig. 3(b)는 탁도 2000 NTU, 전류 0.19 A, 전원공급시간 12.5분, 부상시간 10분으로 고정한 조건에서 전해질인 NaCl 농도 변화(0~0.25 g/l)에 따른 탁도 제거율을 나타내었다. 전해질인 NaCl이 첨가되지 않아도 91.2%의 탁도 제거율을 얻었으나 99% 이상의 제거율을 얻기 위해서는 0.125 g/l 이상의 NaCl이 필요한 것으로 나타났다. Fig. 3(c)에 2000 NTU, 전류 0.19 A, NaCl 0.125 g/l, 전원공급시간 12.5분, 부상시간 10분으로 고정한 조건에서 pH 변화에 따른 탁도 제거율을 나타내었다. pH에 따른 탁도 제거율은 다른 인자와는 다르게 최적 pH는 중간점인 pH 7에서 최고의 탁도 제거율을 나타내었고, 산성 영역의 pH가 염기성 영역의 pH보다 탁도 제거율이 낮은 것으로 나타났다. Fig. 3(d)에 2000 NTU, 전류 0.19 A, NaCl 0.125 g/l, pH 7, 전원공급시간 12.5분, 부상시간 10분으로 고정한 조건에서 초기 TiO<sub>2</sub> 수용

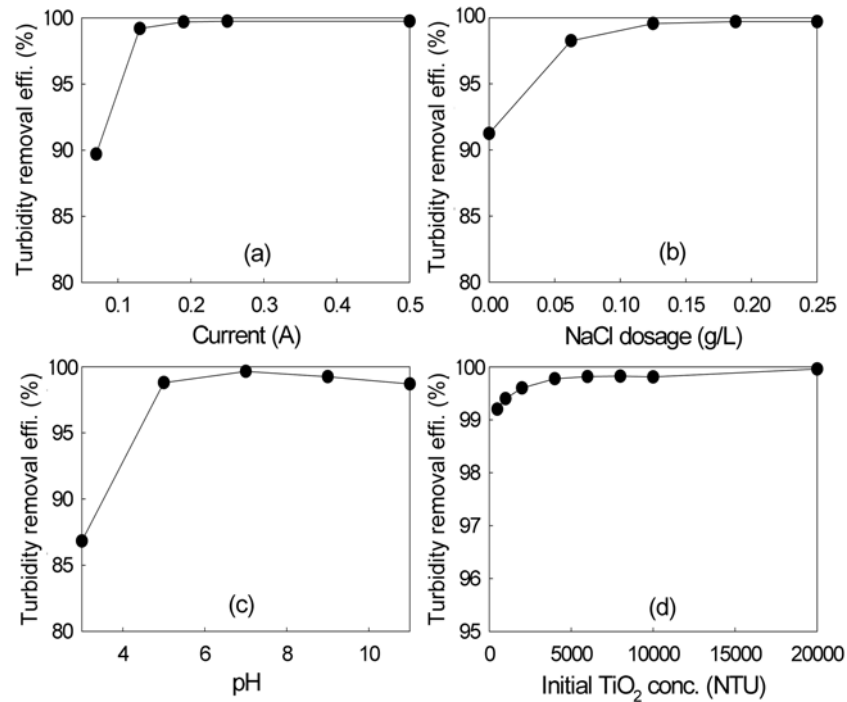


Fig. 3. Effect of operational parameters on the turbidity removal efficiency with electrocoagulation/flotation. (a) Current, (b) NaCl dosage, (c) pH, (d) Initial TiO<sub>2</sub> concentration.

액의 탁도를 500-20000 NTU로 변화시켰을 때의 탁도 제거율을 나타내었다. 초기 탁도가 증가할수록 탁도 제거율이 증가하는데, 이는 처리수의 탁도는 10 NTU 이하로 일정하지만 초기 농도가 높아졌기 때문에 제거율이 증가한 것으로 사료되었다.

전기응집/부상 공정에서 성능에 영향을 주는 주요 공정변수는 전압(전류), 전해질 종류와 농도, pH, 초기농도 및 반응시간 등이다.<sup>14,16,17</sup> 전기응집/부상 공정에서 반응표면분석법을 이용한 모델식 구축과 공정 최적화에 이용된 변수는 전류, 전원공급시간, 초기 pH, 초기 농도, 응집제와 응결제 농도, 반응시간 등 주로 연구자에 따라 3~4개의 다른 인자를 변수로 선택하여 모델식을 세운다.<sup>18-20</sup> 본 실험에서는 Fig. 3(d)와 같이 초기 탁도가 탁도 제거율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단하였고, 반응시간에 해당하는 전원공급시간은 본 실험에서 제거할 TiO<sub>2</sub> 수용액에서는 12.5분이면 제거율이 최대에 도달하기 때문에 12.5분으로 고정하였기 때문에 Box-Behnken법에서 전류, NaCl 농도 및 pH를 공정변수로 선택하였다. 예비실험 결과 전원공급시간을 2.5분부터 20분까지 변경하여 실험한 결과 10분부터 부상 효율이 일정하여 부상시간을 10분으로 고정하여 실험하였다(Fig. 4).

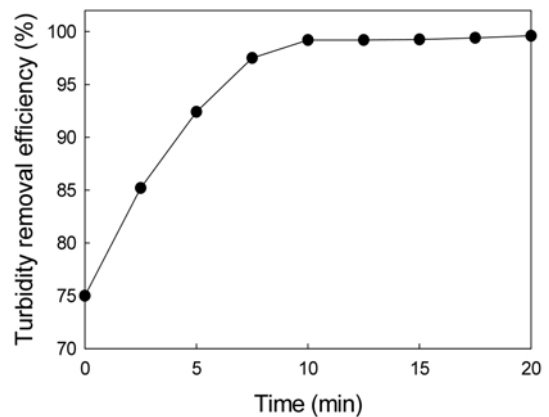


Fig. 4. Variation of turbidity removal efficiency with flotation time.

## 2. 반응표면분석에 의한 반응모형 추정 및 유의성 검증

Box-Behnken 법에 의해 설정된 조합에 따라 실험을 행하여 Minitab 소프트웨어(Ver. 15, Minitab Inc., USA)에서 완전 2차식으로 분석한 분산분석한 결과 모형의 Prob>F 값이 <0.001로 나타나 높은 유의성을 나타내었다(판정 기준 : 0.05). 관측점들의 변동을 표본 회귀선이 얼마나 잘 설명해주는가를 상대적으로 나타

내는 결정계수인  $R^2$  값도 0.93%로 종속변수 변이의 93%를 설명이 가능한 높은 기여율을 보였다.<sup>10)</sup>

그러나 전체 모형은 적합한 것으로 나타났으나 선형항, 교호항 및 순수 2차항 중 예측한 모형의 정확도를 낮출 수 있는 0.25이상의 Prob > F 값을 가진 항을 제거하여 수정 모형으로 나타내었다.<sup>12)</sup> 변수들의 단위를 고려하지 않은 원래 변수를 적용한 결과와 코드화하여 통일된 변수로 작용하여 산출한 수정 반응 모형은 다음 식 (3), (4)에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{Turbidity removal (\%)} = & \\ & 69.76 + 59.76\text{Current} + 11.98\text{NaCl} + 4.67\text{pH} \\ & + 5.00\text{Current} \times \text{pH} - 160.11\text{Current}^2 - 0.34\text{pH}^2 \quad (3) \end{aligned}$$

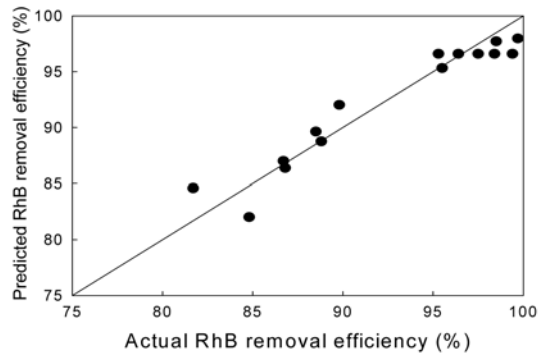
$$\begin{aligned} \text{Turbidity removal (\%)} = & \\ & 96.49 + 4.17X_1 + 1.19X_2 + 5.20X_3 + 2.00X_1X_3 \\ & - 1.60X_1^2 - 5.49X_3^2 \quad (4) \end{aligned}$$

또한 수정 모형에 대해 전체 모형의 적합성 외에 Table 2의 회귀분석(종속변수와 독립변수와의 관계) 및 분산분석을 통해 전체 모형에 어떻게 영향을 주는가를 파악하기 위하여 분산분석을 수행하여 Table 2에 나타내었다. 모형의 p값은 0.001으로 나타나 높은 유의성을 나타내었고, 1차항과 2차항은 각각 0.008과 0.004로 나타나 높은 유의성을 나타내었다. 반면 교호항의 p값은 0.114로 나타나 모형에 문제를 줄 수 있는 수준은 아니지만 유의성은 다소 떨어지는 것으로 나타났다. 분산분석에서 적합성결여(Lack of fit)의 값이 0.05보다 적으면 예측한 모형이 문제가 있으며, 0.05보다 크면 가정된 모형이 적절한 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 본 연구에서 구한 적합성결여 값이 0.528로 나타나 모형이 적절함을

**Table 2.** Regression analysis and response surface method model fitting (ANOVA) for electrocoagulation/flotation process

Source	DF <sup>a)</sup>	Seq SS <sup>b)</sup>	F-value <sup>c)</sup>	p-value <sup>d)</sup>
Model	6	500.931	16.40	0.001
Linear	3	367.178	8.17	0.008
Quadratic	2	117.754	11.57	0.004
Crossproduct	1	16.000	3.14	0.114
Total error	14	541.652		
$R^2$	0.928			
Adjust $R^2$	0.868			
Lack of fit	6	31.714	1.17	0.528

<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 significant leading to rejection of the null hypothesis.



**Fig. 5.** The actual and predicted plot for RhB removal efficiency.

알 수 있었다.

RhB 제거에 대한 실제 실험값과 예측값을 Fig. 5에 나타내었다. 실험값은 81.7~99.9%, 예측값은 82.0~100%로 나타났고, Fig. 5에서 보듯이 실험값과 예측값이 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

### 3. 반응모형에 대한 오차항 분석(잔차분석)

반응표면분석을 통해 얻어진 모형 (2)와 (3)의 오차항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모형의 적합성을 판단하기 위하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6(a)의 ‘잔차의 정규 확률도’ 그림에서 차가 정규분포로부터 벗어났는지를 확인한 결과 모든 자료들이 잔차 -2와 2 사이에 직선적으로 분포되어 정규분포를 나타내었다. Fig. 6(b)의 ‘잔차 대 적합치’ 그림은 곡선형 패턴을 이루지 않아 2차항이 모형에서 제외되지 않았음을 알 수 있었고 하나의 점이 0으로부터 멀리 떨어져 있는 이상점이 존재하지 않았고 잔차가 0 근처에서 랜덤하게 흩어져 있었다. Fig. 6(c)의 ‘히스토그램’ 그림의 경우 전형적인 정규분포를 보여주고 있으며, Fig. 6(d)의 ‘잔차 대 순서’의 경우 잔차가 0 근처에서 랜덤하게 흩어져 있어 데이터 순서에 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다. 따라서 오차항에 대한 4가지 가정인 정규성(normality), 등분산성(equal variation), 독립성(independence), 선형성(linearity)을 모두 만족하여 모형에 문제가 없는 것으로 나타났다.<sup>15)</sup>

### 4. 주효과-교호작용에 대한 유의인자 및 최적화 결정

Fig. 3에서 나타난 1회 1인자 실험이 아니라 Box-Behnken 실험계획에 따라 모든 변수들내의 수준을 MFAST(multi-factor at the same time) 방법으로 실험한 후 Design-Expert 프로그램(Ver 7, Stat-Ease Inc., USA)을 이용하여 전류, NaCl 농도 및 pH의 변화에

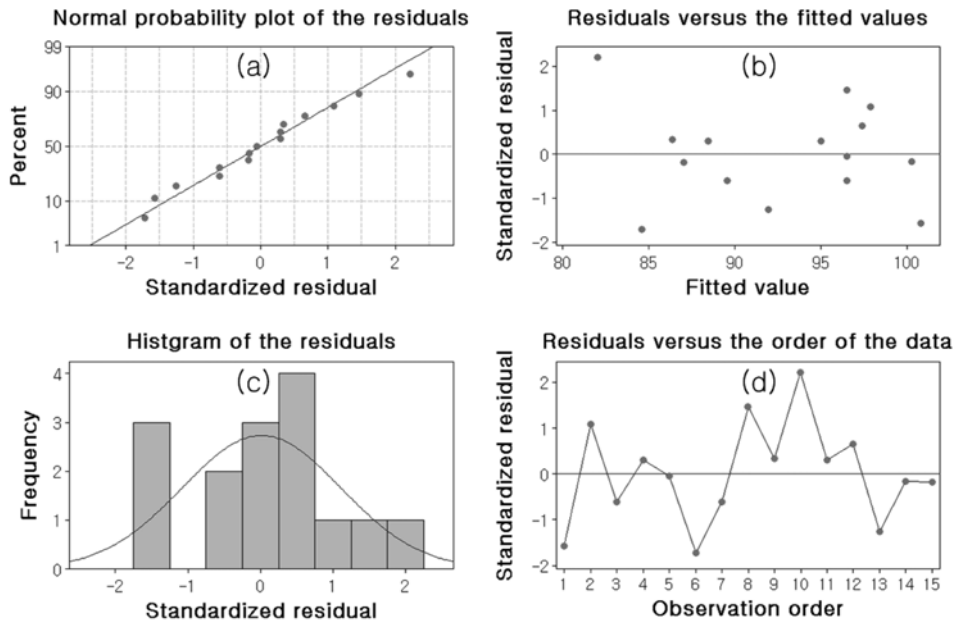


Fig. 6. Residual plot of model for error values.

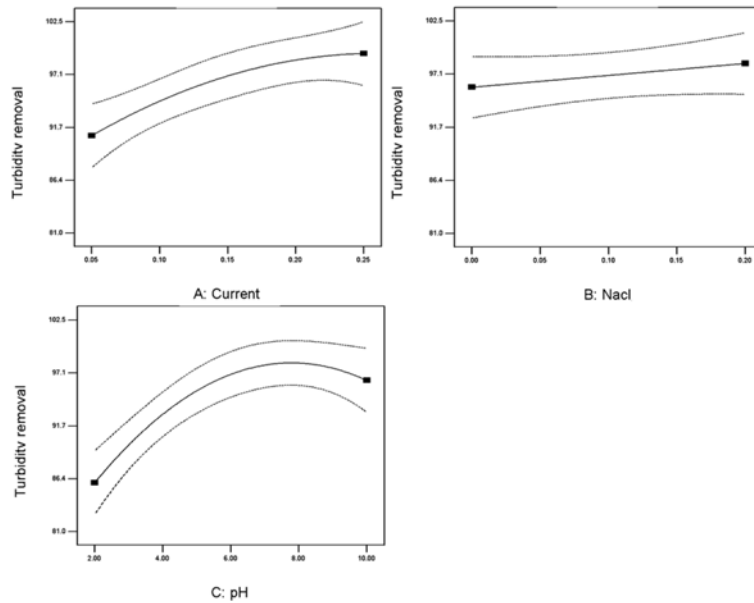


Fig. 7. Main effect plot for RhB removal efficiency.

따른 주효과도를 Fig. 7에 나타내었다.<sup>12)</sup> 주효과도는 기울기가 클수록 주 효과가 큰 것을 나타내는데, pH > 전류 > NaCl의 순으로 나타나 pH의 효과가 가장 큰 영향을 주는 것으로 사료되었다. 이는 Fig. 3의 1회 1 인자에서 실험결과와 유사한 경향을 나타내었으나 주

효과에 대한 경향은 MFAST법에 의한 Fig. 5의 주 효과의 판독이 1회 1인자 실험의 경우보다 쉬운 것으로 나타났다. 그러나 pH의 경우 pH가 3-6인 산성인 부분까지 고려할 경우 가장 큰 영향을 주는 인자이지만 6~10의 약산성~약염기성 부근에서는 처리효율의 차이

가 크지 않아 실제 운전 상황을 고려한다면 전류의 주 효과가 가장 큰 것으로 사료되었다.

인자들의 교호작용에 의한 교호 효과를 분석하기 위하여 전류(A), NaCl(B) 및 pH(C)의 세 요인에 의해 발생할 수 있는 세 가지 교호효과 중에서 유의미한 것으로 나타난 전류와 pH의 교호작용에 대해서만 고찰하였다. NaCl 농도를 중간 값인 0.1 g/l로 일정하게 유지한 조건에서 전류와 pH를 실험 범위 내에서 변화시켜 2차원(2D) 등고선도(contour)와 3차원(3D) 반응표면도를 Fig. 8에 나타내었다.

등고선도를 보면 일정한 NaCl 농도에서 100% 부근의 탁도 제거율을 얻을 수 있는 영역은 전류가 0.2~0.25 A, pH는 6.5~10를 모두 만족할 때인 것으로 나타났다. 3D 반응표면도에서 볼 때 pH가 낮은 영역에서는 전류의 증가에 관계없이 낮은 탁도 제거율을 나타내었고 pH가 중성 이상일 때 전류 증가에 따라 탁도 제거율이 증가하는 경향을 보였으며, 교호작용에서도 pH의 영향이 큰 것을 알 수 있었다.

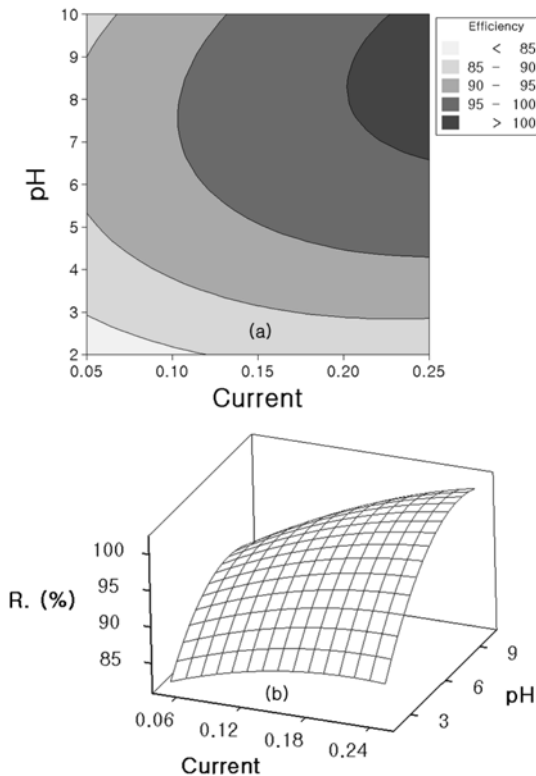


Fig. 8. Contour and response surface plots for percent turbidity removal as a function of initial Current and pH. (NaCl, 0.1 g/l) (a) Contour plot of AC effect, (b) 3D plot of AC effect.

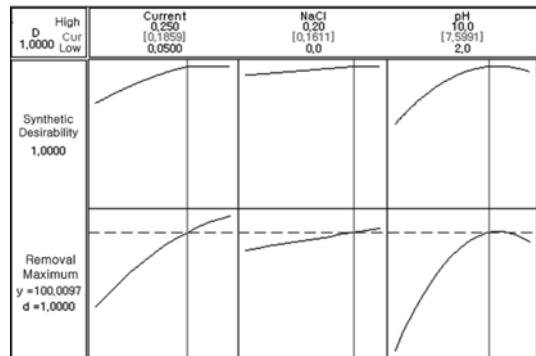


Fig. 9. Optimization conditions for the removal of turbidity using 'response optimization tool'.

등고선도를 이용하면 최적화된 요인수준의 영역을 알 수 있으나 정확한 수치로는 알 수 없다. Minitab의 '반응최적화 도구'를 이용하여 주어진 실험조건에서 탁도 제거율을 최대화 하는 것을 목표로 정하고 가치도와 중요도를 1로 정하여 최적화하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 수직선인 전류, NaCl 및 pH 값을 움직여 100%의 처리율을 얻을 수 있는 최소값을 구한 결과 주어진 조건에서 0.186 A의 전류, 0.161 g/l의 NaCl 농도 및 7.599이 pH에서 100%의 처리율을 얻을 수 있는 것으로 예측되었다. 또한 목표값인 100%에 찾은 최적값이 얼마나 가까이 갔는가를 나타내는 합성 만족도는 1로 나타났다.<sup>11)</sup>

#### IV. 결 론

본 연구는 전기응집/부상 공정을 이용한 TiO<sub>2</sub> 수용액의 탁도 제거에 대해 Box-Behnken법에 따라 실험을 행하고 모형을 선정한 뒤 최적화를 행하여 다음의 결과를 얻었다.

1. TiO<sub>2</sub> 수용액의 탁도 제거율에 관한 통계학적 분석에 의해 도출된 모형 예측식은 2차 다항식으로 표현되었고 모형의 p값이 0.001로 나타나 유의하고 결정계수인 R<sup>2</sup>값(수정)도 0.868로 높게 나타났다. 반응 모델의 잔차 분석결과 정규성, 등분산성, 독립성 및 선형성을 모두 만족하였고, 모형의 적합성결여 값이 0.528로 나타나 모형이 적절함을 알 수 있었다.

2. 최적화를 수행한 결과 단일 요인에 의한 주효과도는 pH > 전류 > NaCl 농도의 순으로 나타났으나 실제 운전 상황을 고려한다면 전류의 주효과가 가장 큰 것으로 사료되었다.

3. 등고선도 분석에서 0.1 g/l의 NaCl 농도에서 100%



부근의 탁도 제거율을 얻을 수 있는 영역은 전류가 0.2~0.25 A, pH는 6.5~10인 영역인 것으로 나타났고, 최적화에서 탁도 제거율 100%를 만족할 수 있는 값은 전류 0.186 A, NaCl 농도 0.161 g/l 및 pH 7.599인 것으로 예측되었다.

### 참고문헌

- Golikova, E. V., Rogoza, O. M., Shelkunov, D. M., Chernoberezhskii, Y. A. : Electrosurface properties and aggregation stability of aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. *Colloid Journal*, **57**(1), 25-29, 1995.
- Mathur, S., Singh, P., Moudgil, B. M. : Advanced in selective flocculation technology for solid-solid separations. *International Journal of Mineral Processing*, **58**, 201-222, 2000.
- Hur, J. M., Park, J. A. : Performances of anaerobic sequencing batch reactor for digestion of municipal sludge at the conditions of critical solid-liquid separation. *Korea Journal of Environmental Health Society*, **28**(5), 77-85, 2002.
- Burns, S. E., Yiacoumi, S., Tsouris, C. : Microbubble generation for environmental and industrial separation. *Separation and Purification Technology*, **11**, 221-232, 1997.
- Shin, M. S., Lee, K. H., Kim, D. J., Han, M. Y. : A study on the removal characteristics of TiO<sub>2</sub>-containing wastewater by electroflotation. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **24**(1), 71-78, 2002.
- Kim, D. S., Park, Y. S. : Effect of coagulation and homogenization on the dissolved air flotation and sedimentation of bulking sludge. *Journal of Environmental Health Sciences*, **33**(1), 68-74, 2007.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F., Chen, G. : Removal of Chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology*, **43**, 117-123, 2005.
- Kim, D. S., Park, Y. S. : Sewage sludge thickening using electroflotation. *Journal of the Environmental Science*, **16**(9), 1085-1090, 2007.
- Cho, I. H., Park, J. H., Kim, Y. G., Lee, H. K. : Optimization of photocatalytic degradation conditions for dyeing wastewater using response surface method. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **19**(3), 257-270, 2003.
- Cho, I. H., Chang, S. W., Lee, S. J. : Optimization and development of prediction model on the removal condition of livestock wastewater using a response surface method in the photo-Fenton oxidation process. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **30**(6), 642-652, 2008.
- Lee, S. B. : Design of experiments of focused on exercise using Minitab 15 version, Seoul, Ire Tech. Inc., 233-240, 2008.
- Lim, Y. B., Park, S. H., Ahn, B. J., Kim, Y. I. : Practical design of experiments, Seoul, Free Academy, 1-15, 2008.
- Lee, S. H. : Engineering statistics data analysis using Minitab, Seoul, Ire Tech. Inc., 715-732, 2008.
- Song, W. Y., Chang, S. W. : The study of statistical optimization of NDMA treatment using UV-process. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **25**(1), 96-101, 2009.
- Kim, D. J., Lee, K. H., Kwon, A. Y., Han, M. Y. : Optimum operation conditions for TiO<sub>2</sub> wastewater treatment by electroflotation. *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*, **15**(1), 34-39, 2001.
- Aleboyyeh, A., Daneshvar, N., Kasiri, M. B. : Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removes by electrocoagulation batch process with response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 827-832, 2008.
- Mansour, L. B., Ksentini, I., Elleuch, B. : Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation-electroflotation. *Desalination*, **208**(1-3), 34-41, 2001.
- Wang, J. P., Chen, Y. Z., Ge, W. Y., Yu, H. Q. : Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **302**(1-3), 204-210, 2007.
- Ölmez, T. : The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(2-3), 1371-1378, 2009.
- Balasubramanian, N., Kojima, T., Srinivasakannan, C. : Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling. *Chemical Engineering Journal*, **155**(1-2), 76-82, 2009.