

전기응집/부상 공정을 이용한 염료 처리에 중심합성설계와 반응표면분석법의 적용

김동석 · 박영식^{*†}

대구가톨릭대학교 환경과학과

^{*}대구대학교 보건환경전공

Application of the Central Composite Design and Response Surface Methodology to the Treatment of Dye using Electrocoagulation/flotation Process

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park^{*†}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

^{*}Department of Health & Environment, Daegu University

(Received 5 August 2009, Revised 5 November 2009, Accepted 13 November 2009)

Abstract

This experimental design and response surface methodology (RSM) have been applied to the investigation of the electrocoagulation/flotation of dye wastewater. The electrocoagulation/flotation reactions were mathematically described as a function of parameters current (A), NaCl concentration (B), initial RhB concentration (C) and time (D) being modeled by use of the central composite design (CCD). The application of RSM using the CCD yielded the following regression equation, which is an empirical relationship between the RhB removal (%) and test variables in $RhB\ removal\ (\%) = -300.42 + 129.21 \cdot Current + 46.99 \cdot NaCl - 0.11 \cdot RhB - + 43.71 \cdot Time - 5.67 \cdot Current \cdot NaCl - 3.18 \cdot Current \cdot Time - 2.41 \cdot NaCl \cdot Time - 19.79 \cdot Current^2 - 2.27 \cdot NaCl^2 - 1.59 \cdot Time^2$. the model predictions agreed well with the experimentally observed result ($R^2 = 0.9728$). The estimated ridge of maximum response and optimal conditions for RhB removal (%) using canonical analysis was 99.4% (A: 1.77 A, NaCl concentration: 2.23 g/L, RhB concentration: 56.12 mg/L, Time: 9.98 min). To confirm this optimum condition, three additional experiments were performed and RhB removal (%) were within range of 86.87% (95% PI low)~111.93% (95% PI high) obtained.

keywords : Central composite design (CCD), Dye, Electrocoagulation/flotation, Optimization, Response surface methodology (RSM)

1. 서론

염색산업은 마무리 공정과 염색 공정에서 다량의 물과 화학물질을 사용한다. 염색폐수는 보통 산, 염기, 용존 고형물, 독성 화합물 및 매우 낮은 농도에서 식별이 가능하고 폐수가 배출되기 전에 제거되어야 하는 색도를 가진 물질 등으로 구성되어 있다. 염색 폐수를 처리하는 전통적인 공정들은 여러 가지 다양한 생물학적, 물리적 및 화학적 공정들의 결합 공정으로 구성되어 있다(Koby et al., 2006). 염색폐수를 생물학적 공정으로 처리할 경우 다른 공정보다 저렴하다는 장점이 있지만 폐수의 독성 때문에 탈색 효율이 낮아 혐기성 시스템이 필요하다(Do and Chen, 1994). 폐수 속에 존재하는 염료와 색도가 있는 물질은 UV/H₂O₂, O₃ 등과 같은 고급산화법과 활성탄을 이용한 흡착 공정에 의해 처리될 수 있지만 이들 공정은 처리 비용이 상대적으로 높아 경제적인 처리가 어렵다(Lin and Lai,

2000; Sun and Xu, 1997).

최근 많이 연구되고 있는 난분해성 폐수를 처리하는 기술 중의 하나가 전기화학에 기초를 둔 기술이다. 전기화학적 처리공정은 물과 폐수로부터 오염물질을 제거하기 위한 공정으로 효율이 높고 처리량의 폭이 넓고, 자동화가 용이하고, 장치가 간단하고 설치비가 저렴하며, 공정이 간단하며 운전이 쉬운 장점이 있어 지난 20여 년간 연구되어 왔다(Jüttner et al., 2000). 전기분해, 전기응집 및 전기부상 등 여러 가지 전기화학적 공정이 여러 종류의 산업폐수 처리에서 오염물질들을 성공적으로 제거할 수 있다는 것이 증명되고 있다(Grimm et al., 1998; Tsai et al., 1997; Vlyssides et al., 2001).

여러 가지 전기화학적 공정 중 전기응집/부상 공정은 반응기 내부에 설치된 희생 전극에 전류를 통전시킬 때 금속이온과 기포를 생성시켜 이를 정화에 이용하는 공정이다. 금속이온은 물에서 오염물질과 응집하고, 황산알루미늄과 염화 제2철과 같은 화학약품 응집제의 첨가와 같은 역할을 하며 기포의 부상에 의해 오염물질을 제거하는 공정이다. 전기응집/부상 공정은 폐수 처리 공정에서 종래의 응집과

[†] To whom correspondence should be addressed.
ysparkk@daegu.ac.kr

부상에 대한 효율적인 대체기술이 될 수 있는 기술로 알려지고 있으며, 기름, 비소, 현탁입자, 계면활성제 및 크롬 이온 등 다른 종류의 폐수를 효율적으로 처리할 수 있는 공정으로 보고되고 있다(Holt et al., 2002).

전기응집/부상 공정은 제거 메커니즘이 복잡하고 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 Rhodamine B (RhB) 제거율을 예측하기 위하여 기존의 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화하거나, 이론적인 연구를 강화할 필요가 있다(조일형 등, 2003).

다른 인자는 일정하게 고정된 후 1인자만 변화시켜 실험을 진행하는 전통적인 실험법인 1회 1인자(one factor at a time)은 시간이 많이 소요되며 최적 조건을 찾기 위해 많은 수의 실험이 필요하다. 또한 1회 1인자 실험법은 인자간에 상호작용에 관한 교호작용의 검출이 어렵고, 실험영역 전체를 균형 있게 고려하지 못하여 국소 최적해(local optimum)를 찾게 되는 문제점이 있다(이승훈, 2008; Aleboye et al., 2008).

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(response surface methodology, RSM)이 도입되어 식품 및 화학공정에서 제품의 품질관리 및 제조공정의 최적화에 대한 연구가 이루어지고 있으나 환경분야에서는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 전기분해, 응집, 부상 등 다양한 공정들이 복합적으로 처리성능에 영향을 미치는 전기응집/부상 공정에 의해 안료인 RhB의 분해에 영향을 미치는 인자에 대한 통계학적 해석, 모델식 구축과 최적화에 목적을 두고 반응표면분석법 중 중심합성설계(central composite design, CCD)를 적용하여 4요인 2수준 인자분석을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료 및 실험방법

실험에 사용한 전극은 철판을 양극으로 사용하였으며, Ti 판에 Pt가 코팅된 Pt/Ti 판을 음극으로 사용하였다. 전극의 크기는 35×35 mm이고, 지름이 4 mm인 구멍이 일정하게 뚫려 있는 전극을 사용하였고, 전극 간격은 2 mm이었다. 실험에 사용한 반응기는 아크릴로 제작하였으며, 반응 부피는 1 L이었다. pH 실험을 제외한 모든 실험은 수돗물을 사용하였으며, pH 조절은 NaOH와 H₂SO₄를 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 RhB 용액을 반응기에 투입하고 전원을 일정시간 공급하여 응집과 부상이 일어나

게 한 뒤 전원을 끄고 용액 속에 남아있는 기포가 부상하는 시간인 부상시간은 5분으로 고정하여 실험하였다. 분해 대상 물질은 양이온성 염료인 RhB를 사용하였다.

2.2. 분석 및 측정

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검광선을 사용하여 농도로 나타내었다.

2.3. 실험 계획, 자료 분석 및 공정 최적화

2.3.1. 실험계획법

실험계획법(design of experiment, DOE)은 실험에 대한 계획방법을 의미하는 것으로 제품의 특성에 영향을 미치는 요인들이 어떤 것들이지를 알아보기 위하여 실험의 배치를 어떻게 하고, 실험을 어떻게 실시하며, 또 얻어진 데이터들을 어떠한 통계적 방법으로 분석을 하면 최소의 노력과 비용으로 최대의 정보를 얻을 수 있는 최적 작업조건을 가장 경제적으로 찾아내기 위한 기법이다(박동규, 2008).

실험계획법은 ① 실험목적의 설정 → ② 특성치의 선택 → ③ 인자 및 수준 선택 → ④ 실험배치와 실험순서의 랜덤화 → ⑤ 실험의 실시 → ⑥ 데이터의 분석 → ⑦ 분석결과와 해석과 조치의 순서로 행해진다. 실험계획의 목적을 달성하기 위하여 다음의 기본원리를 이용하여 계획한다. ① 랜덤화의 원리(principle of randomization), ② 반복의 원리(principle of replication), ③ 블록화의 원리(principle of blocking), ④ 교락의 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(임용빈 등, 2008).

2.3.2. 반응표면분석법

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(Moulai and Tir, 2004). 또한 반응표면분석법은 화학 반응과/또는 산업 공정의 최적화에 유용한 통계적 방법이다(Myers and Montgomery, 2002).

문제를 해결하기 위하여 실험을 행하고, 데이터를 취하여 통계적 방법으로 데이터를 분석하여 최소의 실험횟수에서 최대의 정보를 얻기 위해 계획하여 실험을 행하는 실험계획법에서 얻어진 실험 자료를 분석하여 반응변수에 영향을

주는 유익한 요인 효과들을 찾고 반응변수를 최적화하는 공정조건을 찾는 데 반응표면분석법이 널리 사용된다(임용빈 등, 2008; Myers and Montgomery, 2002).

반응표면분석법은 반응표면에 대한 적절한 통계적인 모델을 가정하고, 독립변수의 여러 조건에서 실험을 수행하여 데이터를 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 수준 조합을 찾아내어 제품 및 공정의 최적화를 꾀할 수 있다(이승훈, 2008).

본 연구에서는 시스템 특징을 포함하는 수많은 변수들이 있는 상황에서 많이 사용되고, 환경분야에서는 광-펜톤 유사 공정, 광촉매 산화, 응집 공정에서 수처리 공정의 최적화를 위해 사용된 중심합성설계를 이용하여 전기응집/부상 공정에서의 최적화를 위해 적용하였다(조일형 등, 2007; Cho and Zoh, 2007).

2.3.3. 중심합성계획

중심합성계획은 1951년 Box와 Wilson에 의해 고안되어 지금까지 반응표면분석의 대표적인 실험계획으로 이용되고 있다. 중심합성계획을 사용하면 2차 모델의 제곱 항들을 효율적인 추정이 가능하고, 실험계획의 바람직한 특성인 직교 블록화(orthogonal blocking) 및 회전성(rotatability)의 구현이 용이하다. 직교적으로 블록화된 설계들은 모델 항들과 블록 효과들이 독립적으로 추정되도록 하고, 회귀 계수들의 변동을 최소화한다. 회전가능(rotatable) 설계들은 설계 중심으로부터 거리가 동일한 모든 점들에서의 예측 분산을 일정하게 하는 바람직한 성질을 가지고 있어, 예측의 질을 향상시킨다(이승훈, 2008).

중심합성계획은 중심점을 포함한 요인배치 실험점(꼭짓점)과 축점으로 이루어진다. 독립변수의 수가 k 라면 요인 실험점의 수가 $2k$ 이고 축점의 수가 $2k$ 이므로, 중심점에서의 반복회수가 n_c 인 경우 총 실험횟수는 $2^k + 2k + n_c$ 가 된다. 본 실험에서는 전류, 전해질인 NaCl 농도, 초기 RhB 농도 및 시간을 독립변수(공정-특유 변수, process specific variables)로 선택하였고, RhB 제거율을 종속변수(response)로 설정하였다. 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 RhB에 대해 행해진 기초 연구와 관련 문헌에 기초를 두고 선정하였고(Arslan-Alaton et al., 2009), 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

중심점으로 6개의 같은 실험(n_c)을 포함하여 중심합성설계에서 4개의 독립변수를 선택할 경우 실험해야 하는 수인

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	0.5	1	1.5	2	2.5
NaCl dosage, g/L	1	2	3	4	5
RhB conc., mg/L	5	50	95	140	185
Time, min	2.5	5	7.5	10	12.5

30개의 시험을 본 실험에서 행하였다.

실험 자료는 Design-Expert 소프트웨어(Ver. 7.1)를 사용하여 분석하였고 2차 다항식으로 구하였다. 다음의 식은 종속변수와 독립변수 사이의 상관관계를 얻기 위해 적용한 식이다(조일형 등, 2003).

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

식 (1)에서 Y 는 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 소프트웨어의 F-테스트에 의해 검사하였다. 실험 자료로 다항회귀 모델의 적합도를 평가하고 AVOVA(analysis of variance)를 실시한 뒤 후보 모델의 오차의 독립성, 정규성, 및 등분산성을 검토하였다. 관심영역에서 반응표면의 모양을 확인하기 위하여 모델잔단 절차를 통과한 모델에 대해 반응표면 그림과 등고선 그림을 그려 확인하였다.

다음 단계인 공정 최적화는 반응표면분석 단계에서 추천된 후보 모델에 대해 반응변수의 예측값(반응표면)을 최적화시키는 최적 조건을 관심영역에서 찾았다. Design-Expert 소프트웨어의 수치 최적화(numerical optimization)를 통하여 각 특성에 대한 반응변수의 바람직함(desirability) d , $0 \leq d \leq 1$ 을 정의하여 d 를 최대로 하는 최적조건을 찾았다. 이후 점 예측(point prediction)을 통하여 최적조건에서의 재현성을 확인하였다(Design-Expert[®] Software, 2007).

3. 결과 및 고찰

3.1. 1회 1인자 실험법에 의한 성능 고찰

Fig. 1에 기존의 실험방법인 1회 1인 실험법에 의한 최적 전원공급시간, 전류, 전해질인 NaCl 농도 및 초기 RhB 농도의 영향을 나타내었다. Fig. 1(a)는 NaCl 농도가 4 g/L, 전류가 2.5 A인 조건에서 전원공급시간을 0~20분으로 2.5분씩 변화시키면서 전원공급시간 변화에 따른 RhB 제거율을 나타내었다. 10분이면 대부분의 RhB가 제거되는 것으로 나타나 10분을 전원공급시간으로 결정하였다. 전원공급시간 이후 용액 속에 남아 있는 기포가 부상하면서 플럭을 부상시키는 시간인 부상시간을 결정하기 위하여 2.5분부터 15분까지 2.5분의 시간 간격으로 실험하였을 때 RhB 제거율이 5분에 최적에 도달 된 후 5분 이후의 시간에서는 5분과 크게 차이나지 않아 부상시간은 5분으로 고정하였다. NaCl 농도 4 g/L, 전원공급시간 10분, 부상시간 5분으로 고정한 조건에서 전류 변화에 따른 RhB 제거율을 Fig. 1(b)에 나타내었다. 전류가 0.5 A에서 1.5 A에 이르기까지 전류 증가에 따라 RhB 제거율이 빠르게 증가하였으며, 1.5

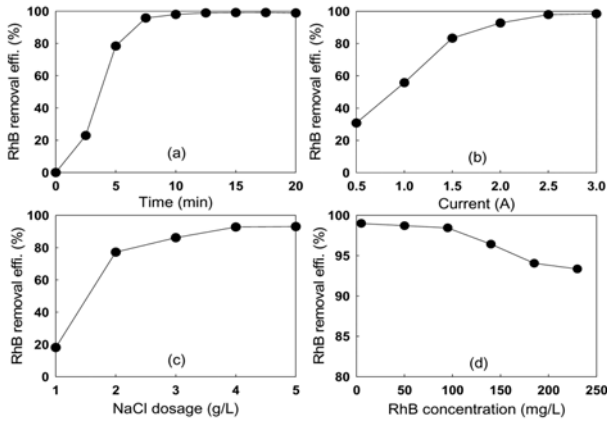


Fig. 1. Effect of operational parameters on the RhB removal efficiency with electrocoagulation/flotation. (a) Time, (b) Current, (c) NaCl dosage, (d) RhB concentration

A 이상의 전류에서는 RhB 제거율 증가 폭이 줄어들었다. 전원공급시간 10분, 부상시간 5분, 전류를 2 A로 고정하고 NaCl 농도를 1~5 g/L로 변화시키면서 NaCl 변화에 따른 RhB에서 제거율 변화를 Fig. 1(c)에 나타내었다. 4 g/L와 5 g/L의 NaCl 농도에서 RhB 제거율은 각각 92.7%와 93.0%로 4 g/L부터 제거율에 평형에 도달되는 것으로 나타나 최적 NaCl 농도는 4 g/L인 것으로 사료되었다. Fig. 1(d)은 전원공급시간, 전류 및 NaCl 농도에 대한 최적 조건에서 초기 RhB 농도(5~230 mg/L)가 RhB와 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 초기 RhB 농도가 95 mg/L까지 98.3%의 제거효율을 나타내었다. 초기 RhB 농도가 140 mg/L 이상에서는 RhB 처리효율이 감소하였으나 230 mg/L에서도 93.4%의 제거율을 나타내었으며 실험범위 내에서 모두 90%이상의 제거율을 나타내었다.

Fig. 1에서 보듯이 1회 1인 실험법을 이용한 전기응집/부상 공정에서 RhB 제거에 영향을 주는 인자는 전원공급시간 > 전류, NaCl 농도 > RhB 농도의 순서로 나타났으나 정확한 최적 조건을 찾기는 어려운 것으로 나타났다. 또한 각 실험인자가 상호작용하는 교호작용 효과는 이승훈(2008)의 결과와 같이 검출이 되지 않는 것으로 나타났다.

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

중심합성계획에 의하여 30회의 실험을 수행하고 Design-expert 소프트웨어를 이용하여 Mean, Linear, 2F1, Quadratic 및 Cubic 모델에 대해 적합한 모델을 찾은 결과 2차 다항

식인 Quadratic 모델의 p 값이 < 0.0001로 충분히 작아서 2차 모델이 적절한 것으로 나타났고 출력결과도 적절한 모델로 추천되었다.

다음 단계로 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 Quadratic 모델에 대하여 2차 모델의 항들 중에서 설명력이 떨어지는 순수 이차항, 교호작용, 주 효과의 항들을 후방소거법(Backward elimination)에 의해 p 값이 0.25 이상인 값을 오차항으로 풀링하여 유의한 인자인 A (Current), B(NaCl), C(RhB), D(Time), AB(Current · NaCl), AD(Current · Time), BD(NaCl · Time), A²(Current), B²(NaCl²), D²(Time²)에 대한 분산분석(ANOVA, analysis of variance)을 행하여 Table 2에 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 간주되는데, Prob > Table 2에서 보듯이 F 값이 0.0001로서 모델이 1% 이하의 높은 유의성을 나타내었다(Arslan-Alaton et al., 2009). R² 값은 0.9728로 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(조일형 등, 2003). 본 연구에서 구한 적합성결여의 p 값이 0.9729로 나타나 ANOVA 절차에서 얻어진 모델이 적절함을 알 수 있었다.

RhB 제거에 대한 실제 실험값과 예측값을 Table 3과 Fig. 2에 나타내었다. Table 3에 나타내었듯이 실험값은 5.03~99.2%, 예측값은 3.21~99.9%로 나타났고, Fig. 2에서 보듯이 실험값과 예측값이 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

RhB 제거율(%)에 대한 독립변수 사이의 상관관계가 다음의 2차 다항식으로 예측되었다. 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.

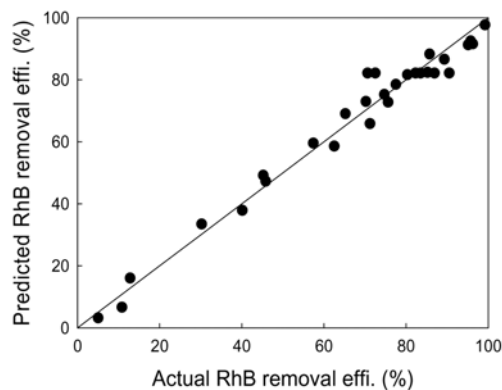
$$\text{RhB removal (\%)} = 82.21 + 14.46 \cdot A + 6.76 \cdot B - 4.70 \cdot C + 19.61 \cdot D - 2.84 \cdot AB - 3.98 \cdot AD - 6.02 \cdot BD - 4.95 \cdot A^2 - 2.27 B^2 - 9.94 \cdot D^2 \quad (2)$$

Table 2. 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	20009.89	10	2000.99	68.05	<0.0001
	Residual	558.69	19	29.40		
RhB removal	Lack of fit	245.30	154	17.52	0.28	0.9729
	Pure error	313.40	5	62.68		
	R ² = 0.9728,					
	Adjust R ² = 0.9585,					
	Adequate precision = 30.065					

Table 3. 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)	RhB (mg/L)	Time (min)	RhB removal effi. (%)	RhB removal effi. (%)
1	1.5	3	95	7.5	90.5	82.2
2	1.5	3	95	7.5	86.9	82.2
3	1	4	50	5	45.8	47.3
4	1.5	3	95	7.5	70.6	82.2
5	1.5	5	95	7.5	89.3	86.6
6	2	2	50	10	97.7	99.9
7	2	4	140	5	65.2	69.1
8	1	2	140	10	71.2	65.9
9	2	2	140	5	45.2	49.2
10	1	4	140	10	70.2	73.0
11	1.5	3	95	2.5	5.03	3.21
12	1	4	140	5	40.1	37.9
13	2.5	3	95	7.5	95.1	91.3
14	1.5	3	95	7.5	83.5	82.2
15	2	4	50	5	77.5	78.5
16	1.5	1	95	7.5	57.4	59.6
17	1	2	50	10	74.7	75.3
18	1.5	3	5	7.5	96.2	91.6
19	2	2	140	10	95.7	92.5
20	2	2	50	5	62.5	58.6
21	1.5	3	95	7.5	72.5	82.2
22	1	2	140	5	10.8	6.7
23	2	4	140	10	85.7	88.3
24	1	4	50	10	85.2	82.4
25	1.5	3	95	12.5	80.3	81.7
26	1.5	3	185	7.5	75.6	72.8
27	1	2	50	5	12.8	16.1
28	2	4	50	10	99.2	97.7
29	1.5	3	95	7.5	82.3	82.2
30	0.5	3	95	7.5	30.2	33.5

**Fig. 2.** The actual and predicted plot for RhB removal efficiency.

$$\begin{aligned} \text{RhB removal (\%)} = & -300.42 + 129.21 \cdot \text{Current} + 46.99 \cdot \\ & \text{NaCl} - 0.11 \cdot \text{RhB} + 43.71 \cdot \text{Time} - 5.67 \cdot \text{Current} \cdot \text{NaCl} \\ & - 3.18 \cdot \text{Current} \cdot \text{Time} - 2.41 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{Time} - 19.79 \cdot \text{Current}^2 \\ & - 2.27 \cdot \text{NaCl}^2 - 1.59 \cdot \text{Time}^2 \end{aligned} \quad (3)$$

반응표면 분석을 통해 얻어진 식 (2)와 (3)은 모델의 오차 항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모델의 적합도를 판단하기 위하여 Fig. 3에 나타내었다. 종속변수의 실제 값과 회귀식에 의한 예측값은 차이가 있는데, 이 차이를 잔차(residual)이라고 한다. 잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과 분산, 상호독립성 및 독립변수와 종속변수 사이의 관계가 선형조건을 만족한다는 가정 아래 판단하게 된다(송원용과 장순용, 2009).

Fig. 3(a)의 표준화 잔차의 정규확률 그림을 살펴보면 개략적으로 직선관계를 따르고 있어 잔차의 정규성을 가정할 수 있었다. Fig. 3(b)에 주어진 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 살펴보면 ± 2.5 이내의 수평밴드 내에서 랜덤하게 퍼져 있으므로 오차의 등분산성을 만족하면서 선택된 모델이 적절함을 알 수 있었다.

3.3. RhB 처리에 대한 등고선도, 반응표면도와 공정 최적화

1회 1인자 실험법에서 대략적인 최적 조건인 전원공급시

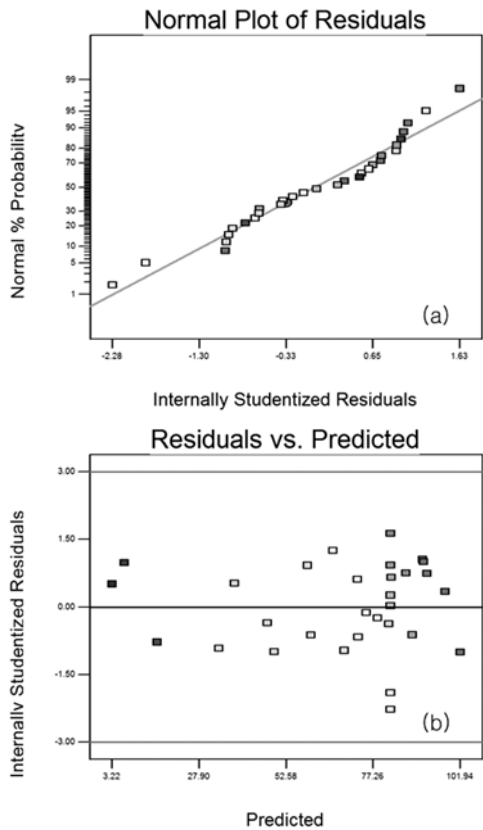


Fig. 3. Residual plot of model for error values. (a) Normal probability plot of the residuals, (b) Scatter plot of the residuals and predicted.

간 10분, 부상시간 5분, 전류 2 A, NaCl 농도 4 g/L과 실험한 모든 범위의 RhB 농도에서 90%이상의 RhB 제거율을 얻었다. 그러나 전기응집/부상 공정에서의 RhB 제거반응은 각각의 조건에서 제거 메커니즘이 복잡하고 상호작용을 거치기 때문에 RhB 제거에 대한 예측이 어려운 단점이 있다.

1회 1인자 실험법이 아니라 중심합성설계에 따라 모든 변수들 내 모든 수준을 랜덤화, 반복성 및 블록화 원리에 따라 등간격 배열에 의한 MFAST(multi-factor at the same time) 방법으로 실험을 수행하고 모델링하였다.

Fig. 4에 다른 조건은 일정한 상태에서 전류, NaCl 투입량, RhB 농도 및 시간 각각의 변화에 대한 주효과도를 나타내었다. 주효과도는 기울기가 클수록 주 효과가 큰 것을 나타낸다(송원용과 장순웅, 2009). 그래프를 보면 시간에 대한 주효과가 가장 크고 NaCl 투입량과 RhB 농도가 그 다음이고 NaCl 투입량의 효과가 가장 작은 것으로 나타났다. 여기에서 RhB 농도는 농도가 증가할수록 제거율이 낮아지는 음의 효과를 나타내었다.

인자들의 교호작용에 의한 교호효과를 분석하기 위하여 두 변수는 일정한 조건에서 다른 두 변수는 실험 범위 내에서 변화시켜 모델-예측반응(model-predicted responses)에 대한 2차원(2D) 등고선도(contour)와 3차원 (3D) 반응표면도를 Design-Expert 소프트웨어를 이용하여 Fig. 5에 식 (2)와 (3)의 모델식에서 나타난 항 중에서 교호작용을 나타내는 Current · NaCl(AB), Current · Time(AD) 및 NaCl · Time(BD)

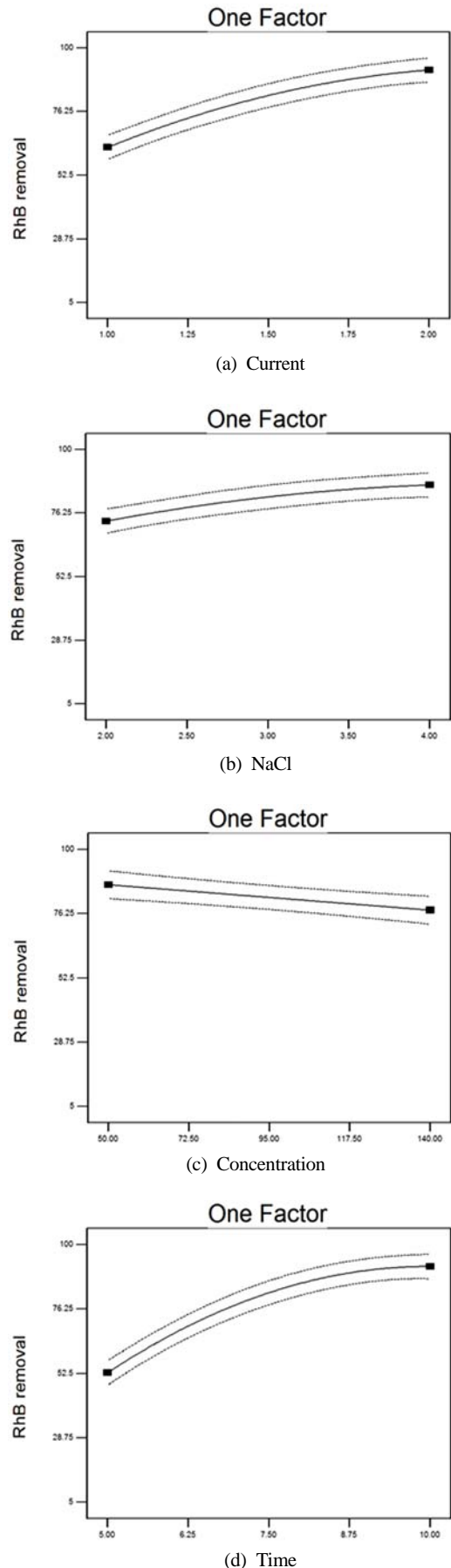


Fig. 4. Main effect plot for RhB removal efficiency.

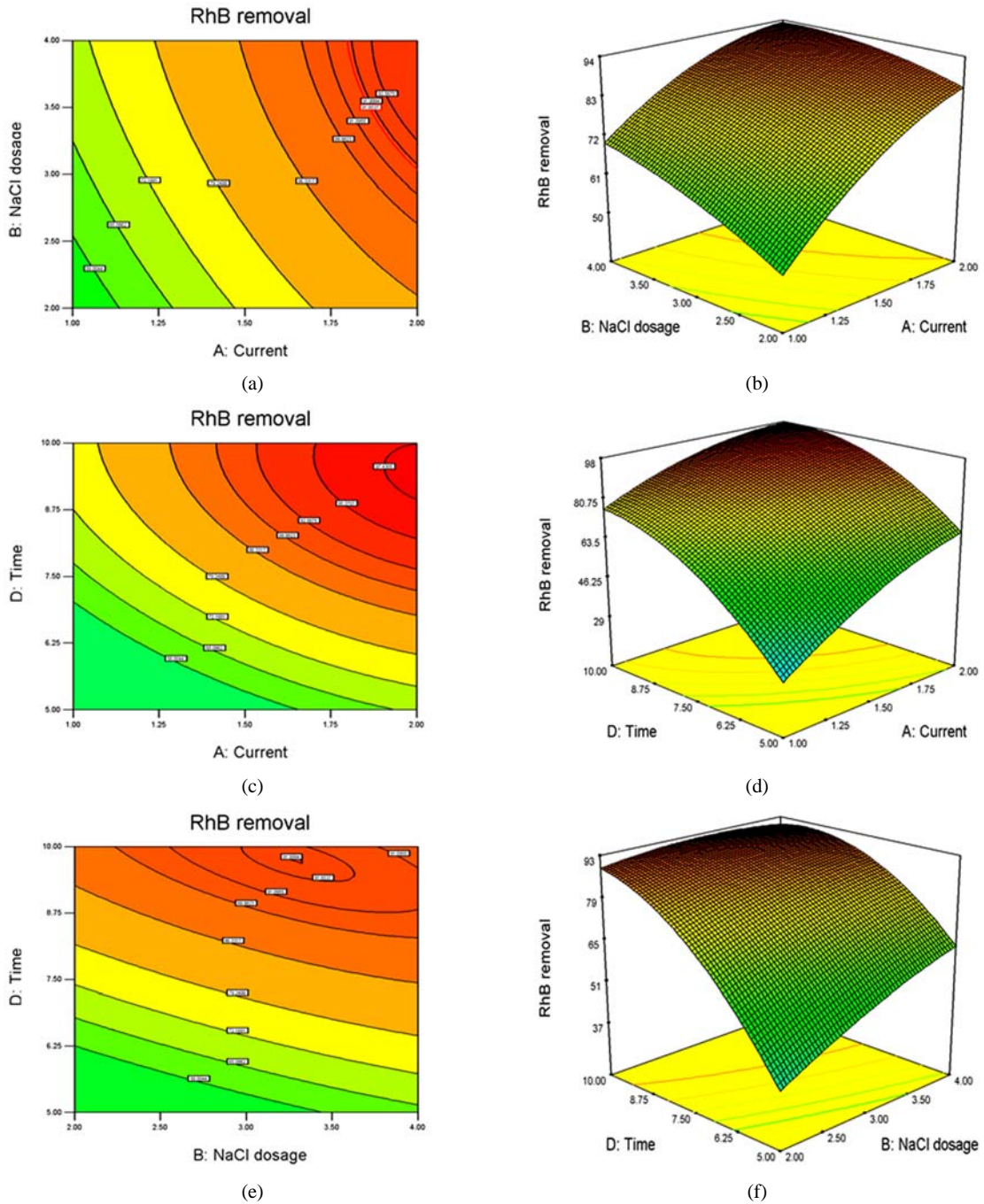


Fig. 5. Contour and response surface plots for percent RhB removal as a function of initial NaCl dosage and current. (time = 9 min; pH = 7)

- (a) Contour plot of AB effect, (b) 3D plot of AB effect
 (c) Contour plot of AD effect, (d) 3D plot of AD effect
 (e) Contour plot of BD effect, (f) 3D plot of BD effect

에 대해 나타내었다. 세 가지의 교호인자들중 모든 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도는 모두 ‘올라가는 능선’ 모양을 하고 있는 것으로 나타났다.

일반적으로 등고선도와 반응표면도의 경우 ‘산’, ‘사발’, ‘말안장’ 및 ‘올라가는 능선’ 형 4종류가 있는데 반응표면의 모양이 정상점에서 최대값을 갖는 ‘산’의 모양일 경우 1회 1인자 실험법이 최적 조건의 근처에 도달할 수도 있지

만 ‘올라가는 능선’형일 경우 최적 조건에 대한 정보를 주지 못하는 것으로 알려져 있다(임용빈 등, 2008). Fig. 5 (a)와 (b)는 RhB 농도(C)는 95 mg/L, Time(D)은 7.5분으로 고정된 조건에서 Current · NaCl(AB) 교호작용을 나타내었다. 전류와 NaCl 투입량이 증가할수록 RhB 제거율이 높아지는 것으로 나타났다. Fig. 5(c)와 (d)는 RhB 농도(C)는 95 mg/L, NaCl 투입량(B)은 3 g/L로 고정된 조건에서 (A),

(b)의 Current · Time(AD) 교호작용을 나타내었다. 전류와 시간이 증가할수록 RhB 제거율이 높아지는 것으로 나타났다. Fig. 5(e)와 (f)는 전류(A)는 1.5 A, RhB 농도(C)는 95 mg/L로 고정한 조건에서 NaCl dosage·Time(BD) 교호작용을 나타내었다. 전류와 시간이 증가할수록 RhB 제거율이 높아지는 것으로 나타났다.

두 변수를 고정한 조건에서 다른 두 변수 변화에 따른 RhB 예측 제거 농도와 범위를 Fig. 5와 같은 등고선도와 반응표면도를 통해서 알 수 있으나 정확 값의 예측을 위해서 Design-Expert 소프트웨어에서 최적화 단계의 'numerical optimization'을 이용하여 전류, NaCl 투입량, RhB 농도 및 시간을 계량인자의 범위인 'n 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 1.77 A, NaCl 2.23 g/L, RhB 56.12 mg/L, Time 9.98 min인 조건에서, desirability가 1이고 RhB 제거율이 99.4%를 얻을 수 있는 것으로 예측되었다). 일정 농도 이상의 RhB 제거율을 얻을 수 있는 조건을 구하기 위하여 시간이 10분, RhB 농도를 50 mg/L로 고정한 조건에서 'graphical optimization'을 수행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 B영역이 주어진 시간과 RhB 농도에서 판정기준으로 선정한 99.1% 이상의 RhB 제거율을 얻을 수 있는 전류와 NaCl 투입량에 대한 영역이 B로 나타났다. 시간과 RhB 농도를 바꿀 경우 'Overlay plot'도 변하며 달라진 RhB 제거율 범위가 나타난다.

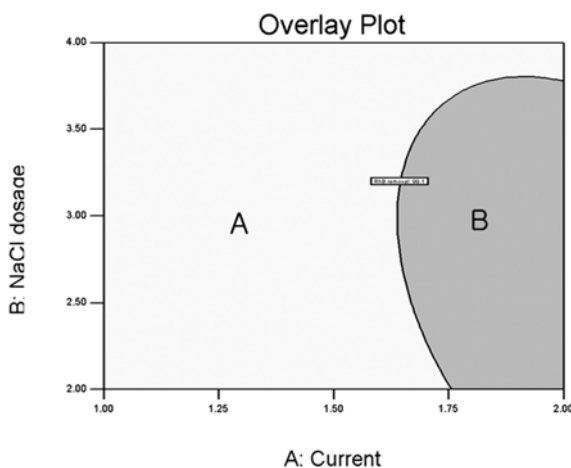


Fig. 6. Overlay plot of plots for graphical optimization. (time = 10 min; RhB conc. = 50 mg/L)

"numerical optimization"에서 구한 최적 조건인 전류 1.77 A, NaCl 투입량 2.23 g/L, RhB 농도 56.23 mg/L시간 9.98 분에서 추가 실험을 실시하여 관측될 반응값의 신뢰구간을 구하기 위하여 재현성 확인 단계인 'point prediction'에서 95% PI인 86.87% (95% PI low) ~ 111.93% (95% PI high) 범위에 속하면 재현성이 확인된다고 판단된다. 최적 조건에서 실험을 3회 추가 실험한 결과 RhB 제거율은 각각 97.5%, 99.8%, 98.6%로 나타나 모델의 재현성이 확인되었다.

4. 결론

전기응집/부상 공정을 이용한 RhB의 제거 실험을 행하였고 반응치에 영향을 주는 요인인 전류, NaCl 첨가량, RhB 농도 및 분해시간에 대한 최적화를 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) RhB 제거에 대한 통계학적 분석에 의해 도출된 모델 예측식은 2차 다항식으로 표현되었고 p값이 0.05이하로 매우 유의하였고 R^2 값도 0.9728로 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 시간이 증가할수록 RhB 제거효율은 높아지는 것으로 나타났으며, 시간에 대한 주효과가 가장 큰 것으로 나타났다.
- 4) 2차 비선형 효과를 나타내는 각 요인에 대한 유의성 검정 결과 순수 이차항에서 A^2 (Current), B^2 (NaCl²), D^2 (Time²)에 유의하였고 교호작용의 경우 AB(Current · NaCl), AD(Current · Time), BD(NaCl · Time)가 유의하였다.
- 5) 수치 최적화를 수행한 결과 전류 1.77 A, NaCl 2.23 g/L, RhB 56.12 mg/L, Time 9.98 min인 조건에서, desirability가 1이고 RhB 제거율이 99.4%를 얻을 수 있는 것으로 예측되었고, 3번의 추가실험에서 RhB 제거율이 95% 신뢰수준에서의 예측값 범위에 들어 모델의 재현성이 확인되었다.

참고문헌

- 박동규(2008). *Minitab*을 활용한 실험계획법, 기전연구사.
- 송원용, 장순웅(2009). UV공정을 이용한 NDMA처리 통계학적 최적화 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(1), pp. 96-101.
- 이승훈(2008). *Minitab*을 이용한 공학통계 자료분석, 이레테크.
- 임용빈, 박성현, 안병진, 김영일(2008). *실용적인 실험계획법-Design-Expert 7 & Minitab 활용-*, 자유아카데미.
- 조일형, 박재홍, 김영규, 이흥근(2003). 반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건 최적화. *수질보전 한국물환경학회지*, **19**(3), pp. 257-270.
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕(2007). 화학적 응집공정에서 요인배치 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(1), pp. 111-121.
- Aleboye, A., Daneshvar, N., and Kasiri, M. B. (2008). Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removes by electrocoagulation batch procedd with response surface methodology. *Chem. Eng. and Process.*, **47**, pp. 827-832.
- Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, Vardar, B., and Tünay, O. (2009). Electrocoagulation of simulated dyebath effluent with aluminium and stainless steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, pp. 1586-1594.
- Cho, I. H. and Zoh, K. D. (2007). Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: optimization and modeling using a response surface methodology

- (RSM) based on the central composite design. *Dyes and Pigments*, **75**, pp. 533-543.
- Design-Expert[®] (2007). *Version 7.1 User's guide*, Design-Expert.
- Do, J. S. and Chen, M. L. (1994). Decolorization of dye-containing solutions by electrocoagulation. *J. Appl. Electrochem.*, **34**, pp. 785-790.
- Grimm, J., Bessarabov, D., and Sanderson, R. (1998). Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, **115**, pp. 285-294.
- Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M., and Mitchell, C. A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces*, **A221**, pp. 223-248.
- Jüttner, K., Galla, U., and Schmieder, H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, **45**, pp. 2575-2594.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Can, O. T., and Bayramolu, M. (2006). Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **B132**, pp. 183-188.
- Lin, S. H. and Lai, C. H. (2000). Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Wat. Res.*, **34**, pp. 763-772.
- Moulai, N. and Tir, M. (2004). Coupling flotation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. optimization of the operating conditions. *Desalination*, **161**, pp. 115-121.
- Myers, R. H. and Montgomery, D. C. (2002). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments*, John Wiley & Sons, New York.
- Sun, G. and Xu, X. (1997). Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, pp. 808-812.
- Tsai, C. T., Lin, S. T., Shue, Y. C., and Su, P. L. (1997). Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Wat. Res.*, **31**, pp. 3073-3081.
- Vlyssides, A. G., Karlis, P., K., Loizidou, A., and Arapoglou, D. (2001). Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system. *Environ. Technol.*, **22**, pp. 1467-1476.