Boron-doped Diamond 전극을 이용한 Rhodamine B와 N, N-Dimethyl-4-nitrosoanilin의 전기화학적 분해에 반응표면분석법의 적용과 공정 최적화

김동석 · 박영식^{*†}

대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 보건과학부
(2010. 5. 20. 접수/2010. 7. 11. 수정/2010. 8. 14. 채택)

Application of the Response Surface Methodology and Process Optimization to the Electrochemical Degradation of Rhodamine B and N, N-Dimethyl-4-nitrosoanilin Using a Boron-doped Diamond Electrode

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park^{*†}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

^{*}Division of Health Science, Daegu University

(Received May 20, 2010/Revised July 11, 2010/Accepted August 14, 2010)

ABSTRACT

The aim of this research was to apply experimental design methodology to optimization of conditions of electrochemical oxidation of Rhodamine B (RhB) and N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO, indicative of the OH radical). The reactions of electrochemical oxidation of RhB degradation were mathematically described as a function of the parameters of current (X_1), NaCl dosage (X_2) and pH (X_3) and modeled by the use of the central composite design. The application of response surface methodology (RSM) yielded the following regression equation, which is an empirical relationship between the removal efficiency of RhB and RNO and test variables in a coded unit: RhB removal efficiency (%) = $94.21 + 7.02X_1 + 10.94X_2 - 16.06X_3 + 3.70X_1X_3 + 9.05X_2X_3 - 3.46X_1^2 - 4.67X_2^2 - 7.09X_3^2$; RNO removal efficiency (%) = $54.78 + 13.33X_1 + 14.93X_2 - 16.90X_3$. The model predictions agreed well with the experimentally observed result. Graphical response surface and contour plots were used to locate the optimum point. The estimated ridge of maximum response and optimal conditions for the RhB degradation using canonical analysis was 100.0% (current, 0.80 A; NaCl dosage, 2.97% and pH 6.37).

Keywords: response surface methodology (RSM), electrochemical oxidation, central composite design (CCD), analysis of variance (ANOVA), dye, RNO

I. 서 론

염료폐수는 보통 생물학적 산화, 활성탄 흡착 또는 알루미늄이나 철염에 의한 응집과 같은 재래식 처리방법에 의해 처리된다. 물리화학적 처리방법은 색도는 잘 처리되지만 다량의 슬러지가 생성되는 단점이 있다.¹⁾

대부분의 염료폐수 처리 공정에서는 유기물질의 농도를 감소시키기 위해 생물학적 처리방법을 주로 이용하고 있으나 대부분의 염료가 생물학적으로 쉽게 분해되지 않기 때문에 색도를 완전히 제거하기 어렵고 연속 처리시 미생물의 활성도 떨어진다. 염료폐수 처리법의 잠재적인 대안으로 오존 처리가 제안되었는데, 오존 처리법은 연구 결과 염색 폐수를 탈색에는 매우 효과가 있지만 COD 감소에는 효과적이지 못한 것으로 밝혀졌다.^{2,3)} 폐수 속에 존재하는 염료를 제거하기 위하여 UV/TiO₂, UV/H₂O₂, O₃ 등과 같은 고급산화법이 연구

[†]Corresponding author : Division of Health Science, Daegu University
Tel: 82-53-650-8043, Fax: 82-53-650-8049
E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

되었는데, 이들 공정에 의해 오염물질의 제거가 가능하지만 제거 성능에 비해 처리 비용이 상대적으로 높아 경제적인 처리가 어렵다.^{4,5)}

최근 염료폐수, 침출수 등의 난분해성 물질과 폐놀, 시안 등의 유해물질이 함유된 폐수 등 산업 유출수의 처리를 위해 전극을 이용하여 유기물질을 분해하는 전기화학적 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 전기화학적 공정은 슬러지가 발생되지 않으며, 깨끗하고 저온에서 운전되고 부수적인 시약의 첨가가 필요하지 않은 장점이 있다.^{6,7)}

전기화학적 공정 중 불용성 전극을 사용하여 유기물질을 처리하는 전기분해 공정은 사용하는 모든 전극에서 유기물이 분해 되는 직접 양극 산화와 전극 표면에서 발생하는 산화제에 의한 간접 산화 2가지 산화 경로에 의해 유기물이 분해 되는데 주요 분해 메커니즘에 따라 OH 라디칼이 많이 생성되는 직접 양극 산화용 전극과 free Cl, ClO₂, H₂O₂ 및 O₃ 등의 산화제가 많이 발생하는 Pt, Ir 및 Ru 등의 금속산화물 전극을 이용하는 간접 산화용 전극으로 나눌 수 있다. 직접 양극 산화는 PbO₂ 전극, 붕소-도핑 다이아몬드(BDD, boron doped diamond) 전극 등을 이용하여 염료의 분해에 사용되어 왔는데, PbO₂ 전극은 유기물 산화성능은 우수하지만 전극으로부터 Pb가 침출(leaching)될 우려가 있으므로 환경적 우려와 함께 실용성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.^{8,9)} 최근에 개발된 BDD 전극은 높은 산소 방출 과전압과 다결정(polycrystalline) 다이아몬드의 높은 안정성 때문에 높은 효율로 염소, 오존, OH라디칼과/또는 과산화수소와 같은 산화제를 생성하는 것으로 알려졌다.¹⁰⁾

지금까지 여러 가지 종류의 금속 산화물 전극을 이용하여 염료 폐수와 같은 난분해성 물질 처리 및 산화제 생성 등에 대한 연구가 해외는 물론 국내에서도 진행되어 왔다.^{11,12)} 다양한 인자들이 공정의 전기화학적 공정의 성능을 영향을 미치기 때문에 복합적으로 작용하는 요인 사이의 효과분석을 해석하고 정량화하기 위해 실험계획법에 의한 실험을 설계하고 반응표면분석법(RSM, response surface analysis)의 도입하여 반응변수를 최대(소)화하는 독립변수의 수준조합을 찾아내어 공정을 최적화하려는 시도가 있어 왔다.^{13,14)} 그러나 BDD 전극은 최근에 개발되어 아직까지 연구가 많이 진행되어 있지 않으며, BDD 전극에서 발생하는 산화제에 대한 정량적인 분석은 물론 공정 최적화에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 발암성 안료인 Rhodamine B (RhB) 분해에 대해 BDD 전극을 이용한 전기분해 공정에서 주요 공정변수인 전류, NaCl 농

도 및 pH가 RhB 분해 및 OH 라디칼 생성을 확인할 수 있는 RNO(N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline)의 표백 효과에 대해 실험계획법 중 중심합성설계(CCD, central composite design)를 적용하여 실험을 수행하였다. 모델식 구축 및 반응표면분석법(RSM, response surface methodology)을 이용한 등고선 분석(contour plot)과 3D plot 분석을 도입하여 반응조건의 최적화에 목적을 두었다.

II. 연구방법

1. 실험 재료 및 실험 방법

분해대상 물질은 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)를 사용하였다. RhB와 RNO 분해에 사용할 반응기는 회분식으로 제작하였으며 양극은 30×10 mm 크기의 BDD 전극을 사용하였고 음극은 35×35 mm 크기의 메시형 Pt 전극을 사용하였다. 전극 간의 거리는 3 mm이었으며, 반응기의 부피는 1 l이었다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 실험에 사용한 초기 RhB와 RNO 농도는 각각 30 mg/l이었으며, 반응시간은 7분이었다. 분해 대상 물질인 RhB와 OH 라디칼 생성지표인 RNO 분해 실험은 각각의 조건에서 따로 실험하였다.

2. 분석 및 측정

RhB와 RNO 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수 파장인 554 nm와 440 nm에서 흡광도를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다.

3. 반응표면분석

실험계획법(design of experiment, DOE)은 실험에 대한 계획 방법을 의미하는 것으로 제품의 특성에 영향을 미치는 요인들이 어떤 것들이지를 알아보기 위하여 실험의 배치, 실험 실시 및 또 얻어진 데이터들을 최소의 노력과 비용으로 통계적 방법으로 분석하여 최대의 정보를 얻을 수 있는 최적 작업조건을 가장 경제적으로 찾아내기 위한 기법이다.¹⁵⁾

합리적인 실험설계에 의해 얻어진 실험 자료 분석시 일차적인 목적은 반응변수에 영향을 주는 유의한 유인 효과들을 찾는 것이고, 그 다음은 반응변수를 최적화하는 공정 조건을 찾는 것이다. 이때 실제로 실험한 실험 조건을 비교하여 최적 조건을 찾는 것보다는 고려된 계량인자들의 관심영역 전체에서 최적조건을 구하고자 하는 경우가 많이 있다. 이를 위해서는 관심영역에 속하

는 임의의 계량인자들의 값에서 반응변수를 예측할 수 있어야 한다.^{16,17)}

1) 반응표면분석법

반응표면분석법은 여러 개의 설계변수 $X_1, X_2, \dots, X_k$ 가 복합적인 작용을 함으로서 어떤 목적함수 η 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 이 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.^{14,18)} 반응표면분석법은 반응변수에 영향을 줄 것이라고 판단되는 많은 인자들 중에서 핵심인자를 선별한다. 선별된 핵심 인자에 대한 축차적인 실험과 분석에 의해 최적조건 근처의 설명변수들의 영역으로 이동한다. 최적조건 근처에서 모델을 가정하고 효율적인 실험계획법으로 실험을 실시하고 실험 자료의 분석을 통해서 관심영역에서 반응변수의 예측값을 최적화하는 계량인자들의 최적조건을 찾고 재현성을 확인한다.¹⁵⁾

2차 반응표면 모델식을 추정할 수 있는 실험계획법은 3k형 요인배치법, 중심합성계획법(CCD, central composite design), 면중심합성계획법, Box-Behnken법 등이 있다. 3k형 요인배치법은 실험회수가 다른 실험계획법보다 많으며, 회전성을 갖지 않는 등 단점이 많아 2차 반응표면 모델식 추정을 위한 실험계획으로는 잘 사용되지 않는다.¹⁹⁾ 면중심합성계획법은 '내접설계'라고 불리며, 최소와 최대 범위 밖의 실험을 할 수 없으며 회전성을 가지 않는 단점이 있다. Box-Behnken법도 범위 내에서 실험을 행하며 경우에 따라 회전성을 가진다. Box-Behnken법은 1회 실험비용이 많이 들거나 실험 조건 변경이 용이하지 않을 때 중심합성계획법 대신 사용되는 방법이다.¹⁵⁾ 중심합성계획법은 1951년 Box와 Wilson에 의해 고안되어 지금까지 반응표면분석의 대표적인 실험계획으로 이용되고 있다. 중심합성계획을 사용하면 2차 모델의 계수 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.¹⁹⁾ 중심합성계획법은 중심점을 포함한 요인배치 실험점(꼭짓점)과 축점으로 이루어진다. 독립변수의 수가 k 라면 요인 실험점의 수가 2^k 이고 축점의 수가 $2k$ 이므로, 중심점에서의 반복회수가 n_c 인 경우 총 실험횟수는 $2^k + 2k + n_c$ 가 된다. 중심점에서 반복회수로 5개의 같은 실험(n_c)을 포함하여 CCD 설계에서 3개의 독립변수를 선택할 경우 실험해야 하는 수인 20개의 시험을 본 실험에서 행하였다(Fig. 1). 본 실험에서는 전류, 전해질인 NaCl 농도, pH를 독립변수(공정-특유 변수, process specific variables)로 선택하였고, RhB 제거율, RNO 제거율을 종속변수(response)로 설정하였다. 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 RhB에 대해 행해진 기초 연구와 관련 문헌에 기초를 두고 선정하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.^{20,21)}

실험 자료는 Design-Expert 7.1 소프트웨어를 사용하여 분석하였고 2차 다항식으로 구하였다. 다음의 식은

Fig. 1. Central composite design of 3 factor.

Table 1. Experimental design of electrochemical treatment of Rhodamine B and RNO

Process variables	Coded values of the levels		
	-1	0	1
Real values of the levels			
X_1 (Current, A)	0.3	0.6	0.9
X_2 (NaCl dosage, g/l)	1	2	3
X_3 (pH)	3	6	9

종속변수와 독립변수 사이의 상관관계를 얻기 위해 적용한 식이다.¹⁸⁾

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

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, $\text{Prob} > F$)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 모델진단 절차를 통과한 모델에 대해 반응표면 그림과 등고선 그림을 그려 확인하였다.^{14,16)}

다음 단계인 공정 최적화는 반응표면분석 단계에서 추천된 후보 모델에 대해 반응변수의 예측치(반응표면)를 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 최대 하는 최적조건을 찾았다. 이후 점 예측(point prediction)을 통하여 최적조건에서의 재현성을 확인하였다.²²⁾

III. 결과 및 고찰

1. RhB와 RNO 분해에 대한 모델 결과 및 잔차분석

중심합성계획법에 나타난 대로 3가지 공정변수 변화에 대한 20회의 실험 후 Design-expert 소프트웨어를 이용하여 Mean, Linear, 2F1, Quadratic 및 Cubic 모델에 대해 적합한 모델을 찾은 결과 RhB 분해의 경우 2차 다항식인 Quadratic 모델의 p 값이 <0.0001 로, RNO 분해의 경우 Linear 모델의 p 값이 <0.0001 로 충분히 작아서 각각 2차와 1차 모델이 적절한 추천되었다(판정 기준 : 0.05). 표본회귀선이 관측점들의 변동을 얼마나 잘 설명해주는가를 상대적으로 나타내는 결정계수인 R^2 값도 각각 0.9804, 0.9659로 높은 값을 나타내었다.²³⁾ 전체 모델의 적합성 외에 회귀분석(종속변수와 독립변수 관계) 및 분산분석(각 처리 자료의 변동성 관계)을 통해 전체 모델에 어떻게 영향을 주는지를 파악하기 위하여 RhB 분해에 대한 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 오차 항으로 풀링하여 유의한 인자인 X_1 (current), X_2 (NaCl dosage) 및 X_3 (pH), $X_1 X_3$ (current·pH), $X_2 X_3$ (NaCl dosage·pH), X_1^2 (current²), X_2^2 (NaCl dosage²) 및 X_3^2 (pH²)에 대한 분산분석(ANOVA, analysis of variance)과 행하여 Table 2에 결과를 나타내었다. RNO의 경우 오차 항에 풀링할 항은 존재하지 않았으며 ANOVA 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 RhB와 RNO 모두 $\text{Prob} > F$ 값이 <0.0001 로서 모델이 높은 유의성을 나타내었다(Arslan-Alaton

Table 2. ANOVA results of the quadratic and linear model for electrolysis of RhB and RNO

	Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob > F
RhB removal	Model	1039.30	3	346.43	22.65	<0.0001
	Residual	92.28	6	15.38		
	Lack of fit	65.23	5	13.05	0.74	0.6235
	Pure error	87.73	5	17.55		
	$R^2=0.9804$, Adjust $R^2=0.9627$, Adequate precision=623.40					
RNO	Model	9372.08	3	3124.03	151.18	<0.0001
	Residual	157.44	6	26.24		
	Lack of fit	266.86	11	24.44	1.98	0.2334
	Pure error	61.78	5	12.36		
	$R^2=0.9659$, Adjust $R^2=0.9595$, Adequate precision=561.43					

et al., 2009). 수정한 R^2 값은 각각 0.9627과 0.9595로 모델이 다항식 적합도(fit)를 잘 만족하는 것으로 나타났다. ‘적합성결여’(lack of fit)의 p 값이 0.05보다 크면 가정한 모델이 적절한데,¹⁸⁾ 구한 적합성결여의 p 값이 모두 0.6235와 0.2334로 나타나 ANOVA 절차에서 얻어진 모델이 적절함을 알 수 있었다.²⁴⁾

RhB 제거에 대하여 Table 1에 나타낸 바와 같이 코드화하여 통일된 변수와 원래 변수를 적용하여 산출한 수정 반응 모형을 다음 식 (2), (3)에 나타내었고 RNO 제거에 대한 식을 (4)와 (5)에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{RhB Removal efficiency (\%)} = & 94.21 + 7.02X_1 \\ & + 10.94X_2 - 16.06X_3 + 3.70X_1X_3 + 9.05X_2X_3 \\ & - 3.46X_1^2 - 4.67X_2^2 - 7.09X_3^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{RhB Removal efficiency (\%)} = & 80.45 + 44.98 \cdot \text{Current} \\ & + 11.54 \cdot \text{NaCl} - 4.39 \cdot \text{pH} + 4.11 \cdot \text{Current} \cdot \text{pH} \\ & + 3.01 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{pH} - 38.49 \cdot \text{Current}^2 - 4.67 \cdot \text{NaCl}^2 \\ & - 0.78 \cdot \text{pH}^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{RNO Removal efficiency (\%)} = & 54.78 + 13.33X_1 \\ & + 14.93X_2 - 16.90X_3 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{RNO Removal efficiency (\%)} = & 32.05 + 44.44 \cdot \text{Current} \\ & + 14.93 \cdot \text{NaCl} - 5.63 \cdot \text{pH}_3 \end{aligned} \quad (5)$$

잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과 분산, 상호독립성 및 독립변수와 종속변수 사이의 관계가 선형조건을 만족한다는 가정아래 판단하게 된다.²⁵⁾ 모델에서 종속변수의 실측치와 회귀식에 의한 예측치의 차이인 잔차(residual) 분석을 통하여 전체적인 모델의 적합정도를 판단하기 위하여 1차식인 RNO를 제외하고 2차식인 RhB 제거에 대해 Fig. 2에 나타내었다.

RhB 제거에 대한 Fig. 3(a)의 표준화 잔차의 정규확률 그림을 살펴보면 직선관계를 대략 따르고 있어 잔차의 정규성을 가정할 수 있으며, Fig. 3(b)의 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 살펴보면 ± 2.5 이내의 수평밴드 내에서 퍼져 있으므로 오차의 등분산성을 만족하

Fig. 2. Residual plot of model for error values: (a) Normal probability plot of the residuals, (b) Scatter plot of the residuals and predicted.

Fig. 3. The actual and predicted plot for RhB (a) and RNO (b) degradation.

Table 3. Experimental design matrix and response based on experimental runs and predicted values on RhB and RNO degradation proposed by central composite design

Run	Independent variables			Response (Y)			
	X ₁	X ₂	X ₃	Experimental	Predicted	Experimental	Predicted
	Current (A)	NaCl (g/l)	pH	RhB removal effi. (%)	RhB removal effi. (%)	RNO removal effi. (%)	RNO removal effi. (%)
1	0.6	2	6	90.67	94.48	53.72	54.79
2	0.09	2	6	70.17	72.85	25.42	32.37
3	0.6	0.32	6	64.25	62.90	25.39	29.68
4	1.10	2	6	99.99	6.51	79.18	77.22
5	0.3	1	3	91.29	89.89	49.54	43.42
6	0.3	3	9	73.12	72.75	43.34	39.50
7	0.9	1	3	95.49	96.56	72.54	70.09
8	0.6	2	6	89.15	94.48	56.04	54.79
9	0.9	3	9	90.28	94.48	72.41	66.17
10	0.6	2	6	97.91	99.99	50.06	54.79
11	0.6	2	6	99.25	94.48	59.95	54.79
12	0.6	2	0.95	99.19	99.99	80.89	83.20
13	0.6	2	6	96.30	94.48	58.53	54.79
14	0.9	1	9	51.22	54.32	32.12	36.31
15	0.9	3	3	99.90	100.00	95.31	99.95
16	0.6	3.68	6	99.12	99.63	74.54	79.90
17	0.6	2	11.04	50.44	48.06	23.28	26.39
18	0.3	3	3	96.02	93.67	769.08	73.28
19	0.6	2	6	91.73	94.48	55.89	54.79
20	0.3	1	9	30.71	32.85	11.84	9.64

면서 선택된 모형이 적절함을 알 수 있었다.²⁵⁾

RhB와 RNO 제거에 대한 실험치와 원래 변수를 적용한 식 (3)과 (5)에 의한 예측치를 Table 3과 Fig. 3 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 실험치와 예측치가 잘 일치하는 것으로 나타났다. RhB 제거의 경우 제거속도가 빠르기 때문에 제거율이 높은 쪽에 자료가 몰려 있으며, RNO의 경우는 변수 변화에 따라 제거가 직선적으로 이루어지기 때문에 제거율이 고르게 분포된 것으로 사료되었다.

2) RhB 분해에 대한 등고선도와 반응표면도 및 RNO 분해에 대한 주효과도

중심합성계획법의 실험설계에 따라 모든 변수들 내 모든 수준을 랜덤화, 반복성 및 블록화 원리에 따라 등간격 배열에 의한 MFAST(multi-factor at the same time) 방법으로 실험을 Table 3과 같이 수행하였다. 실험에 적용한 3가지 변수 중 2가지 변수는 일정한 조건 (변수의 중심점의 값: current, 0.6 A; NaCl dosage,

2.0 g/l; pH, 6.0)에서 전류, NaCl 투입량 및 pH의 주효과도를 Design Expert 프로그램 상에서 구하여 RhB와 RNO에 대해 Fig. 4(a), (b), (C)와 (d), (e) 및 (f)에 나타내었다.

RhB와 RNO 모두 전류와 NaCl 투입량이 증가함에 따라 분해율이 증가하였으며 pH가 염기성으로 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. RhB는 식 (3)에 나타낸 바와 같이 모델식이 2차식이므로 주효과도가 곡선으로 나타났으며, RNO의 경우는 직선식이므로 주효과도가 직선으로 나타났다. RhB와 RNO 분해에 대한 주효과도와 코드화한 변수를 이용한 경우의 식 (2)과 (4)에 나타난 계수는 같은 경향을 보이는 것으로 나타났다. 즉, 주효과도에서 pH > NaCl 첨가량 > 전류의 순서로 나타났다. 주효과도 분석에서 OH 라디칼 생성지표인 RNO 생성경향이 RhB 분해경향과 유사한 것으로 나타나 OH 라디칼의 생성이 RhB 분해에 직접 영향을 주는 것으로 사료되었다.

이와 같은 경향은 백금 전극사이에 입상 활성탄을 충

Fig. 4. Main effect plot for RhB and RNO degradation: (a, d) Effect of current, (b, e) Effect of NaCl dosage, (c, f) Effect of pH.

전한 3차원 전극을 이용한 전기분해 반응에서 전류, NaCl 농도, pH 및 시간을 변수로 한 RhB 분해실험에서 주효과도의 크기는 전류 > NaCl 투입량과 시간 > pH라고 보고한 김과 박¹⁴⁾의 결과와는 다르게 나타났다. Aleboyeh 등²⁶⁾은 정기응집 공정을 이용한 C.I. Acid Red 처리공정에서 전류, 시간, pH를 변수로 하여 반응표면분석법으로 모델링한 결과 pH는 공정에 영향을 주는 주요 변수가 아니라고 하였는데, 이는 염료의 처리율이 pH에 따라 선형적으로 증가하거나 감소하는 특성을 보이지 않고 응집공정의 특성상 중성부근의 pH에서 처리율이 가장 높고 산성이나 염기성 영역의 pH에서도 처리율이 10% 내외만 차이 나기 때문이라고 보고하였다. Prasad와 Srivastava²⁷⁾는 전극을 이용한 주정 공장 폐수처리에서 전류밀도, 희석률, 전기분해 시간 및 pH를 변수로 하여 1회 1인자 실험 및 2⁴ factorial design으로 분석하였다. 1회 1인자 실험에서 pH가 증가할수록 주정폐수의 색도 처리율이 감소하지만 주효과도 분석에서는 pH가 증가함에 따라 색도 처리율이 증가하는 것으로 나타나 상반된 결과를 말하고 있다. 반면 전기-UV 공정을 이용한 *E. coli* 소독 공정에서는 pH > 시간 > 전력 > NaCl 투입량이라고 보고한 김과 박²⁴⁾와 유사한 경향을 나타내었다. 연구자들에 따라 주효과도의 차이가 나타나는 것은 변수, 분해대상물과 처리 공정이 다르기 때문이라고 사료되었다. 환경분야 특히 전기분해 분야에서의 통계적 기법의 적용이 시

작 단계이기 때문에 비교 자료가 적지만 연구 자료가 축적될 경우 좀 더 엄밀한 분석과 자료의 비교를 통해 주효과도에 대한 분석이 행해질 것이라고 판단되었다.

실험에 사용한 3가지 변수들의 교호 작용에 의한 교호 효과를 분석하기 위하여 두 변수는 일정한 조건에서 다른 변수를 실험 범위에서 변화시켜 모델-예측반응(model-predicted responses)에 대한 2차원(2D) 등고선도(contour)와 3차원(3D) 반응표면도를 Design-Expert 소프트웨어를 이용하여 구하여 RhB 분해에 대한 공정 변수와 output 사이의 상하관계를 평가하는데 이용하였다. RNO의 경우는 모델식이 1차식으로 나타나기 때문에 교호 작용은 나타나지 않았다.

2차원 등고선도와 3차원 반응표면도는 형태에 따라 ‘산’, ‘사발’, ‘말안장’ 및 ‘올라가는 능선’ 형태로 나누어진다.¹⁶⁾ Fig. 5의 등고선도와 반응표면도는 모두 관심 영역에서 정상점이 존재하지 않는 ‘올라가는 능선’ 형태를 띠고 있다. 반응표면의 모양이 정상점에서 최소값(최대값)을 가지는 ‘산’일 경우는 등고선도의 중앙 부분에 동심원 형태가 나타나고 반응표면도의 경우는 봉우리가 있는 산의 형태를 띠게 된다. ‘산’일 경우는 종래의 실험법인 1회 1인자(one-factor-at-a-time)법으로도 최적 조건 근처에 도달될 수 있지만 ‘올라가는 능선’일 경우 최적 조건에 대한 정보를 제공하지 못하는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 따라서 2차원 등고선도와 3차원 반

Fig. 5. Contour and response surface plots for RhB degradation: (a) Contour plot of current-pH effect (b) 3D plot of current-pH effect, (c) Contour plot of NaCl dosage-pH effect, (d) 3D plot of NaCl dosage-pH.

응표면도에서 보듯이 BDD 전극을 이용한 RhB 분해의 경우 소독 공정의 경우 ‘올라가는 능선’ 형태를 띠고 있기 때문에 중심합성계획법을 이용하여 실험자료를 얻은 후 2차 다항모형의 최적값을 찾는 것이 타당한 것으로 사료되었다.

NaCl 투입량이 중심점의 값으로 일정한 조건(NaCl dosage, 2.0 g/l)에서 전류와 pH를 각각 0.3~0.9 A, 3~9로 변화시켰을 때 RhB 처리율을 Fig. 5(a)와 (b)에, 전류가 투입량이 일정한 조건(current, 0.6 A)에서 NaCl 투입량과 pH를 각각 1.0~3.0 g/l, 3~9로 변화시켰을 때 RhB 처리율을 Fig. 5(c)와 (d)에 나타내었다. NaCl 농도가 2.0 g/l로 일정한 조건에서는(Fig. 5(a)와 (b)), 100%의 RhB 제거율을 얻을 수 있는 조건은 전류 0.42~0.90 A, pH 3.0~5.3 범위를 동시에 만족시키는 범위로 나타났고, 전류가 0.6 A로 일정한 조건에서는(Fig. 5(c)와 (d)), NaCl 투입량이 약 3~3.0 g/l, pH는 3~6.1 부근인 것으로 나타났다.

3) 처리율에 대한 공정 최적화

변수 하나를 중심점의 값으로 고정한 조건에서 다른 두 변수의 변화에 따른 RhB 제거율을 Fig. 5와 같은 등고선도와 반응표면도를 통해서 구할 수 있으나 두 변수외의 다른 변수는 중심점의 값으로 고정해야 하고 대략적인 범위만 알 수 있는 단점이 있다. 단일한 값의 최적화 값을 구하기 위해서 Design-Expert 프로그램에서 최적화 단계의 ‘numerical optimization’을 이용하였다. 전류, NaCl 투입량 및 pH를 계량인자의 범위인 ‘in range’로 선택하고 반응변수인 RhB 제거율은 ‘maximize’로 선택한 뒤 ‘desirability’ d가 가장 큰 ‘1’을 나타내는 최적 조건을 찾은 결과 39개의 단일 값을 얻을 수 있었으며, 그 중 추천된 값은 전류 0.59 A, NaCl 2.10 g/l, pH 3.04이었다. pH 값이 실제 상황에 보다 적절한 값으로 설정하기 위해 pH를 6~9로 다시 설정한 뒤 최적 조건을 찾은 결과 31개의 최적 조건이 나타났으며, 추천된 값은 전류 0.80 A, NaCl 2.97 g/l,

Fig. 6. Overlay plot of plots for graphical optimization (pH, 6.37 time, 5.5 min): A, under criteria basis; B over criteria basis.

pH 6.37이었다.

RhB 제거율이 100%인 범위를 구하기 위하여 ‘numerical optimization’을 이용하여 얻어진 값인 pH 6.37로 고정된 조건에서 ‘graphical optimization’을 수행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 pH에서 전류와 NaCl 투입량을 변화시킬 때 판정기준으로 선택한 RhB 제거율 100%의 영역이 B로 나타났다. pH를 바꿀 경우 ‘Overlay plot’도 변하며 목표한 B의 영역도 달라지므로 공정변수를 조절하여 운전할 수 있다. ‘numerical optimization’에서 구한 최적 조건인 전류 0.80 A, NaCl 투입량 2.97 g/L, pH 6.37분에서 추가 실험을 실시하여 실험값이 관측될 반응 값의 신뢰구간을 구하기 위하여 재현성 확인 단계인 ‘point prediction’에서 95% PI인 93.84%(95% PI low)~111.87%(95% PI high) 범위에 속하면 재현성이 확인된다고 판단된다. 최적 조건에서 실험을 3회 추가 실험한 결과 RhB 제거율은 각각 98.5%, 99.3% 및 100.0%로 나타나 모델의 재현성이 확인되었다.

IV. 결 론

BDD 전극을 이용한 염료인 RhB와 OH 라디칼 생성을 알 수 있는 RNO 분해 실험을 행하였고 반응치에 영향을 주는 요인인 전류, NaCl 첨가량 및 pH에 대해 이들 조건의 특성을 파악하고 분석하여 최적의 반응치(결과)를 도출하고자 2차 반응표면 모델식을 도출할 수 있는 실험계획법중 중심합성설계법을 이용하여 실험한

뒤 반응표면분석법을 이용하여 반응변수의 예측값을 최적화한 다음 아래의 결과를 얻었다.

1) RhB 제거에 대한 통계학적 분석에 의해 도출된 모델 예측식은 2차 다항식으로 표현되었으나, RNO는 1차식으로 표현되었다. ANOVA 분석 결과 RhB와 RNO 모두 Prob > F 값이 <0.0001로서 모델이 높은 유의성을 나타내었고, 수정한 R² 값은 각각 0.9627과 0.9595로 모델이 다항식 적합도(fit)를 잘 만족하는 것으로 나타났다. RhB와 RNO 제거에 대한 적합성결여의 p 값이 모두 0.6235와 0.2334로 나타나 ANOVA 절차에서 얻어진 모델이 적절한 것으로 나타났다. RhB와 RNO 제거에 대해 실측치와 모델식에 의한 예측치가 잘 일치하는 것으로 나타났다.

2) RhB와 RNO 모두 전류와 NaCl 투입량이 증가함에 따라 분해율이 증가하였으며 pH가 염기성으로 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 주효과도에서 pH > NaCl 첨가량 > 전류의 순서로 나타났다. RhB 분해에 대한 주효과도는 곡선으로, RNO 분해에 대한 주효과도는 직선으로 나타났으나 비슷한 기울기를 보였다. 주효과도 분석에서 OH 라디칼 생성지표인 RNO 생성경향이 RhB 분해경향과 유사한 것으로 나타나 OH 라디칼의 생성이 RhB 분해에 직접 영향을 주는 것으로 사료되었다.

3) 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도 분석 결과 BDD 전극을 이용한 RhB 분해의 경우 소독 공정의 경우 ‘올라가는 능선’ 형태를 띠고 있기 때문에 중심합성계획법을 이용하여 실험자료를 얻은 후 2차 다항모형의 최적값을 찾는 것이 타당한 것으로 사료되었다.

4) pH 값이 실제 상황에 보다 적절한 값으로 설정하기 위해 pH를 6~9로 다시 설정한 뒤 수치 최적화를 수행한 결과 RhB 100.0% 제거를 위해 추천된 최적 값은 전류 0.80 A, NaCl 2.97 g/L, pH 6.37이었다. 3번의 추가 실험한 실측치가 95% 신뢰수준에서의 예측값 범위에 들어 모델의 재현성이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 산학협동재단의 지원을 받아 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Kim, D. S. and Park, Y. S. : Decolorization of Rhodamine B by fenton, fonton-like and photo-fenton-like oxidation. *Journal of Environmental Health*

- Sciences*, **33**(2), 150-157, 2007.
2. Park, Y. S. and Ahn, K. H. : Effect of coagulation, ozone and UV post-process on COD and color removal of textile wastewater. *Korean Journal of Environmental Health Society*, **27**(4), 93-98, 2001.
3. Socha, A., Sochocka, E., Podsiadly, R. and Sokolowaka, J. : Electrochemical and photoelectrochemical treatment of C.I. acid violet 1. *Dyes and Pigments*, **73**, 390-393, 2007.
4. Lin, S. H. and Lai, C. H. : Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Water Research*, **34**, 763-772, 2002.
5. Sun, G. and Xu, X. : Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, *Industrial Engineering Chemical Research*, **36**, 808-812, 1997.
6. Coast, C. R., Botta, C. M. R., Espindola, E. L. G. and Oliva, P. : Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 616-627, 2008.
7. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Removal of Rhodamine B in water by ultraviolet radiation combined with electrolysis(II). *Journal of the Environmental Sciences*, **18**(6), 667-674, 2009.
8. Panizza, M. and Cerisola, G. : Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**, 95-101, 2007.
9. Park, Y. S. : Removal of rhodamine B in water by ultraviolet radiation combined with electrolysis(I). *Journal of Environmental Health Sciences*, **34**(6), 439-445, 2008.
10. Tröster, I., Schäfer, L., Fryda, M. and Matthée, T. : Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem® electrodes. *Water Sciences and Technology*, **49**(4), 207-212, 2004.
11. Xu, L., Zhao, H., Shi, S., Zhang, G. and Ni, J. : Electrolytic treatment of C.I. Acid Orange 7 in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor. *Dyes and Pigments*, **77**, 158-164, 2008.
12. Park, Y. S. and Kim, D. S. : Characteristic of oxidants production with operation parameters of electrolysis. *Proceedings of the Korean Society of Environmental Engineers*, CECO, Changwon, **1**, 691-693, 2009.
13. Park, Y. S. : Decolorization of a Rhodamine B using Ru-graphite electrode. *Journal of the Environmental Sciences*, **17**(5), 547-553, 2008.
14. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Application of the central composite design and response surface methodology to the treatment of dye using electrochemical oxidation. *Journal of the Environmental Sciences*, **18**(11), 1225-1234, 2009.
15. Park, D. K. : Design of experiment using Minitab, Seoul, Gijeon, 1-20, 2008.
16. Lim, Y. B., Park, S. H., Ahn, B. J. and Kim, Y. I. : Practical design of experiments, Seoul, Free Academy, 1-15, 2008.
17. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Application of the central composite design and response surface methodology to the treatment of dye using electrocoagulation/flotation process. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **26**(1), 35-43, 2010.
18. Cho, I. H., Park, J. H., Kim, Y. G. and 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.
19. Lee, S. H. : Engineering statistics data analysis using Minitab, Seoul, Ire Tech. Inc., 715-732, 2008.
20. Arslan-Alaton, I., Tureli, G. and Olmez-Hanci, T. : Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **202**, 142-153, 2009.
21. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Effect of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B by Three-dimensional electrode. *Journal of Environmental Health Sciences*, **35**(4), 295-303, 2009.
22. Design-Expert Software, Version 7.1 User's guide, 1-30, 2007.
23. Cho, I. H., Chang, S. W. and 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.
24. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Disinfection of *E. coli* using electro-UV complex process: disinfection characteristics and optimization by the design of experiment based on the box-behnken technique. *Journal of the Environmental Sciences*, In press, 2010.
25. Song, W. Y. and Chang, S. W. : The study of optimization of NDMA treatment using UV-process. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **25**(1), 96-101, 2009.
26. Aleboyeh, A., Daneshvar, N. and 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.
27. Prasad, R. K. and Srivastava, S. N. : Electrochemical degradation of distillery spent wash using catalytic anode: factorial design experiments. *Chemical Engineering Journal*, **146**, 22-29, 2009.