

# 반응표면분석법을 이용한 자성기반 가중응집제의 응집조건 최적화 Optimizing Coagulation Conditions of Magnetic based Ballast Using Response Surface Methodology

이진실 · 박성준 · 김종오<sup>†</sup>  
Jinsil Lee · Seongjun Park · Jong-Oh Kim<sup>†</sup>

한양대학교 건설환경공학과  
Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

(Received November 22, 2017; Revised December 11, 2017; Accepted December 15, 2017)

**Abstract :** As a fundamental study to apply the new flocculation method using ballast in water treatment process, the optimal conditions for general and ballast coagulant dosage, and pH, which are known to have a significant influence, were derived by response surface methodology. Poly aluminum chloride (PAC) and magnetite ballast were used as a general coagulant and ballast, respectively. Coagulation experiments were performed by jar-tester using the kaolin based synthetic water. The effects of three independent variables (pH, PAC, and ballast) on response variables (turbidity removal rate and average settling velocity of flocs) and the optimum condition of independent variables to induce the optimum flocculation were obtained by 17 experimental conditions designed by Box-Behnken procedure. After performing experiments, the quadratic regression model was derived for each of response variables, and the response surface analysis was conducted to explore the correlation between independent variables and response variables. The  $R^2$  values for the turbidity removal rate and the average settling velocity were 0.9909 and 0.8295, respectively. The optimal conditions of independent variables were 7.4 of pH, 38 mg/L of PAC and 1,000 mg/L of ballast. Under these conditions, the turbidity removal rate was more than 97% and the average settling velocity exceeded 35 m/h.

**Key Words :** Coagulation, Ballast Material, Turbidity Removal, Settling Velocity, Response Surface Methodology (RSM)

**요약 :** 자성기반 가중응집제를 적용한 새로운 응집/침전법을 정수처리공정에 적용하기 위한 기초연구로써 반응표면분석법(RSM)을 이용하여 반응에 큰 영향을 주는 것으로 알려진 pH, 일반 응집제 사용량, 가중 응집제 사용량에 관한 최적의 반응조건을 도출하고자 하였다. 이때, 일반 응집제는 Poly aluminium chloride (PAC)를 사용하였고 가중응집제는 Magnetite 기반의 자성체를 사용하였으며, Kaolin으로 제조한 합성원수를 Jar-tester를 이용하여 응집실험을 실시하였다. 사전에 Box-Behnken design에 의하여 계획된 17가지 실험조건으로 상기 3개의 독립변수들이 반응변수(탁도 제거율 및 플럭의 평균 침강속도)에 미치는 영향과 최적 반응을 유도하기 위한 독립변수의 최적치를 얻고자 하였다. 실험 후에는 2가지 반응변수의 이차 회귀모델을 도출하였으며, 이를 이용하여 독립변수와 반응변수 간의 상관관계를 도출하고자 반응표면분석을 실시하였다. 반응표면분석결과 탁도 제거율 및 플럭의 평균 침강속도에 대한  $R^2$ 값은 0.9909, 0.8295이었고 두 가지 반응변수를 모두 고려한 최적의 반응조건은 pH 7.4, PAC 사용량 38 mg/L, 가중응집제 사용량 1,000 mg/L이었으며 이때 탁도 제거율 97%, 평균 침강속도가 35 m/h 이상의 효율에 도달하였다.

**주제어 :** 응집, 가중응집제, 탁도 제거, 침강속도, 반응표면분석법

## 1. 서론

지구온난화로 인한 기후변화는 빈번한 집중호우와 가뭄을 발생시키며 인류에게 필수적인 정수 처리에 있어 어려움을 가중시킨다. 집중호우로 인한 설계용량 이상의 처리수량 증가나 가뭄 시 고탁도 오염물질의 유입 등에 대응할 수 있는 처리 기술의 필요성이 대두되고 있으며, 최근 가중응집(Ballasted flocculation)을 이용한 고효율처리방식들은 이러한 기술적 요구에 효과적인 대응이 가능한 것으로 알려져 관심이 고조되고 있다.<sup>1-3)</sup>

가중응집은 가중응집제를 이용한 플럭의 침강속도 개선을 통해 고탁도 오염물질의 처리효율 증가와 수처리 시간 감소로 인한 부지면적 감소를 유도할 수 있다.<sup>3)</sup> 현재까지 Micro-sand, 슬러지, Magnetite 등의 가중응집제가 개발되

어 응집공정에 적용하기 위한 연구가 수행 중이며,<sup>3-6)</sup> 특히 Magnetite를 이용한 가중응집제는 다른 가중응집제보다 높은 밀도를 갖고 있기 때문에 플럭이 형성될 때 더 효율적인 밀도 증가로 이어진다. 또한 Magnetite의 자성으로 인해 슬러지에 남아있는 가중응집제를 자력선별에 의하여 효과적으로 회수함으로써 재사용 효율이 높다는 장점을 가지고 있다.<sup>2)</sup>

일반적으로 응집공정에서 수처리 시 수중에 안정화된 상태로 존재하는 콜로이드성 현탁 고형물입자가 주입된 응집제와 접촉하여 입자표면의 전하 상태가 불안정하게 변화되어 입자들이 서로 뭉치게 된다.<sup>7,8)</sup> 따라서 응집 공정에서는 적절한 응집조건 선정이 매우 중요한데, 응집제의 양이 충분하지 않으면 입자가 효과적으로 불안정하게 변화하지 않으며 응집제의 양이 과도할 경우에는 재안정화, 과도한 슬

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: jk120@hanyang.ac.kr Tel: 02-2220-0325 Fax: 02-2220-1945

리지 생산 및 부식과 같은 부정적인 효과가 나타나 응집효과를 저해한다.<sup>3,9)</sup> 응집에 영향을 미치는 인자로는 pH, 온도, 응집제 종류 및 주입량, 교반강도, 교반시간 등이 있으며 응집공정의 효율을 극대화하기 위해서 원수에 따른 최적 조건을 도출해야 한다.<sup>10,11)</sup> 특히 가중응집에서는 기존 응집 반응에 관여하는 인자에 대한 평가에 더하여 가중응집제에 의한 영향 및 상관관계가 새롭게 도출되어야 하며 이 부분에 대해서는 최근 연구가 활발히 진행 중이다.<sup>5)</sup>

최적 응집조건을 수립하기 위한 인자의 변화 실험을 최소화할 수 있는 방안으로 통계적 기법을 이용한 실험계획법이 많이 사용되고 있다.<sup>12)</sup> 이를 이용하면 가중응집제를 이용한 응집공정에 영향을 주는 인자의 최적 조건을 찾는 데 훨씬 용이할 것이다. 실험계획법은 해결하고자 하는 문제를 위하여 실험을 어떻게 수행하며 자료를 획득할 것인가와 함께 어떤 통계적 방법을 이용하여 자료를 분석하면 최소의 실험횟수를 통하여 최대의 의미 있는 정보를 얻을 수 있는 지를 결정하는 총체적인 계획이다.<sup>7)</sup> 실험계획법을 통한 반응표면분석법(Response surface methodology, RSM)은 주요 요인들의 회귀분석을 통하여 독립변수들의 상호관계, 반응변수의 예측과 최적화를 수행할 수 있다.<sup>13-15)</sup> 많은 연구에서 응집조건을 최적화하기 위하여 실험계획법을 통한 반응표면분석법을 이용하고 있다.<sup>5,15-17)</sup>

본 연구에서는 수처리용 Magnetite 자성기반 가중응집제를 응집공정에 적용하기 위해 효율적인 고탁도 물질 제거를 위한 응집 실험 조건을 수립하고자 실험계획법을 이용하였고 실험 결과의 반응표면분석을 통하여 pH, PAC 사용량, 가중응집제 사용량에 대한 탁도 제거율과 플럭의 평균 침강속도가 고려된 최적의 실험조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험 설계 및 반응표면분석

pH, PAC 사용량, 가중응집제 사용량에 따른 탁도 제거율 및 플럭의 평균 침강속도의 변화를 Design-Expert 7.0.0 프로그램을 이용하여 통계적 실험 설계를 수행하고 결과를 분석하였다. 독립변수와 반응변수의 상호관계를 알기 위해 실험계획법으로 Box-Behnken design (BBD)을 선정하였는데, BBD는 3가지 이상의 독립변수를 설정하고 실험을 계획할 때 쓰이는 설계법으로 여러 독립변수를 사용함에 따라 실험횟수를 효과적으로 최소화 할 뿐만 아니라 이차 회귀모델의 효율적인 추정을 가능하게 한다.<sup>13)</sup> 따라서 반응표면을 식 (1)과 같이 이차 회귀모형으로 가정하여 반응변수의 곡면을 나타낼 수 있으며 이를 이용하여 분산분석 및 반응표면분석을 하였다.<sup>13,15)</sup>

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 \quad (1)$$

Table 1. Level of the independent variables

Factor	Symbol	Coded variable levels		
		-1	0	+1
pH	X <sub>1</sub>	6	7	8
PAC dosage (mg/L)	X <sub>2</sub>	10	30	50
Ballast dosage (mg/L)	X <sub>3</sub>	500	1000	1500
Combination of experimental cases		4	9	4

where, Y = response

X<sub>i</sub> or j = coded factor

β<sub>i</sub> or j = coefficients

독립변수의 인자는 pH(X<sub>1</sub>), PAC 사용량(X<sub>2</sub>), 가중응집제 사용량(X<sub>3</sub>)으로 정하여 실험범위를 Table 1과 같이 설정하였고 실험조건 범위에 따라 +1, 0, -1과 같이 3단계 부호화 하였다. BBD로 최종 설계된 17개의 조건에 대한 Jar-test 응집실험을 진행한 후 얻은 반응변수의 결과들을 이용하여 인자 간의 상호작용을 고려한 최적의 응집조건을 결정하기 위해 통계적 반응표면 분석을 실시하였다.<sup>10,18)</sup>

### 2.2. 가중응집제를 이용한 Jar-test 응집실험

2.1절에서 언급한 바와 같이 17개 조건에 대하여 pH와 PAC 사용량, 가중응집제 사용량에 대한 상관관계를 구명하고자 Jar-test 응집실험을 수행하였다. 처리 원수 중에 고탁도 물질을 구현하기 위하여 Kaolin을 이용한 합성원수(190 NTU, 170 SS-mg/L)를 제조하여 사용하였으며, 사용된 일반 응집제는 PAC (Poly aluminium Chloride, 10%), 가중응집제(비중: 2.89, 평균 입도: 25.2 μm)는 Magnetite에 Silica를 코팅(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>)함으로써 음전하(Zeta-potential: -39.7 mV) 상태로 만들어 사용하였다(Fig. 1).

응집실험은 1 L 크기의 비이커 6개를 동시에 교반할 수 있는 Jar-tester를 사용하였으며(Fig. 2) 응집제 PAC를 주입한 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M과 NaOH 1 M를 사용하여 pH를 조정하고 가중응집제를 주입하였다. 이때, 가중응집제에 주입에 의한 pH 변화는 관찰되지 않았다. 실험조건은 각 변수를 고려하여 총 17개로 구성되었으며(Table 1, 2) 교반조건은 급

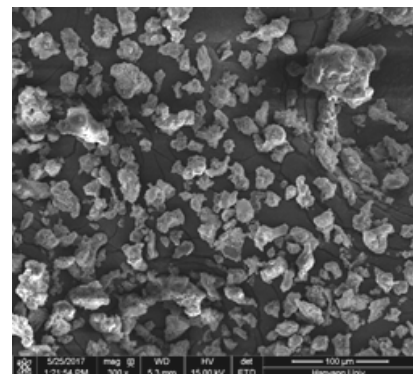


Fig. 1. FE-SEM image of ballast material.

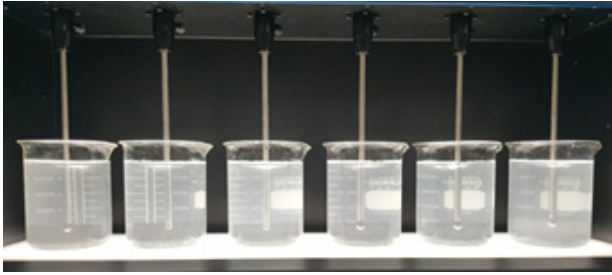


Fig. 2. Coagulation experimental equipment (6-array Jar-tester).

Table 2. Experimental design and results

Run	Factors			Responses	
	pH (X <sub>1</sub> )	PAC dosage (X <sub>2</sub> , mg/L)	Ballast dosage (X <sub>3</sub> , mg/L)	Turbidity removal (Y <sub>1</sub> , %)	Average settling velocity (Y <sub>2</sub> , m/h)
1	6	10	1000	62.6	23.3
2	6	30	500	70.3	21.1
3	6	30	1500	70.1	23.1
4	6	50	1000	63.8	26.0
5	7	10	500	91.1	24.7
6	7	10	1500	83.7	25.5
7	7	30	1000	95.5	44.0
8	7	30	1000	96.8	33.4
9	7	30	1000	95.6	39.6
10	7	30	1000	95.9	30.6
11	7	30	1000	96.9	34.8
12	7	50	500	94.4	36.0
13	7	50	1500	91.8	31.3
14	8	10	1000	86.1	25.4
15	8	30	500	93.7	23.9
16	8	30	1500	94.2	27.7
17	8	50	1000	95.1	46.0

속교반 110 rpm (G value: 161 /s)으로 3분, 완속교반은 60 rpm (G value: 65 /s)으로 15분 동안 진행한 후 침전 15분을 거쳐 상등액을 채취하여 탁도 분석을 실시하고 침전물을 채취하여 플럭 독립입자의 침강속도를 측정하였다.

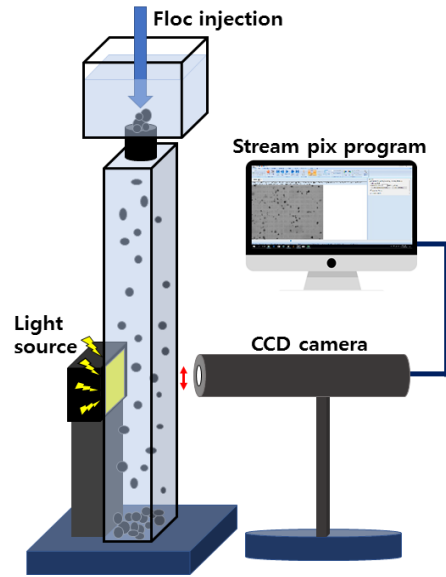


Fig. 3. Diagram of image analysis equipment.

### 2.3. 처리 탁도 및 응집 플럭의 물리적 성상 측정

탁도는 Turbidimeter (TB 300 IR)를 사용하여 측정하였으며 플럭 평균 침강속도는 이미지 분석법을 이용하여 분석하였다. 이미지 분석법은 응집실험 후 채취한 침전물을 Column에 통과시켜 침강하는 플럭 독립입자를 CCD camera (Mako G-507C PoE)로 촬영하였고 Stream pix 프로그램(Software-6-S-STD)을 이용하여 일정한 구간에서 플럭 독립입자가 Column을 통과할 때 시작시간과 종료시간을 측정해 플럭 독립입자의 침강속도를 분석하는 절차로 수행되었다(Fig. 3). 이 때 각 실험조건 마다 40개의 플럭 독립입자의 침강속도를 측정하였고 평균 침강속도를 계산하여 분석 시 반응변수로 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Jar-tester를 이용한 응집실험 결과

Fig. 4는 응집실험에 사용된 조건들의 평균 탁도 제거율의

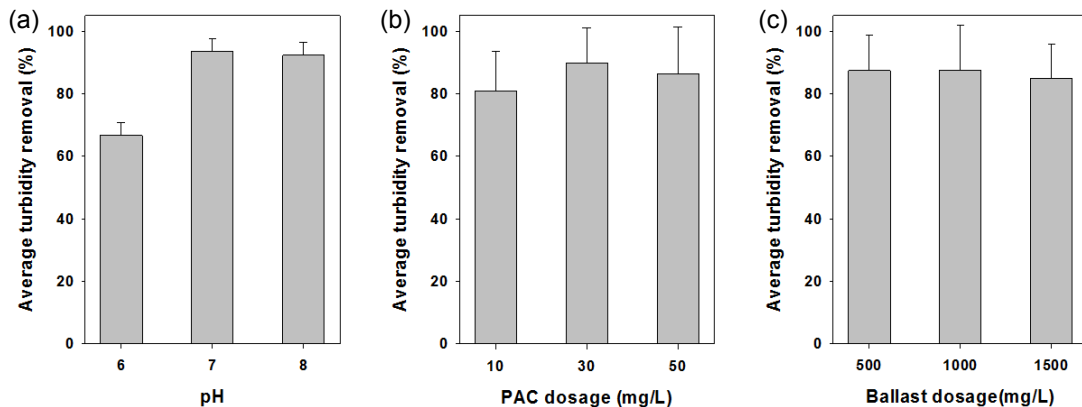


Fig. 4. Average turbidity removal according to each condition (a) pH condition, (b) PAC dosage condition, (c) Ballast dosage condition.

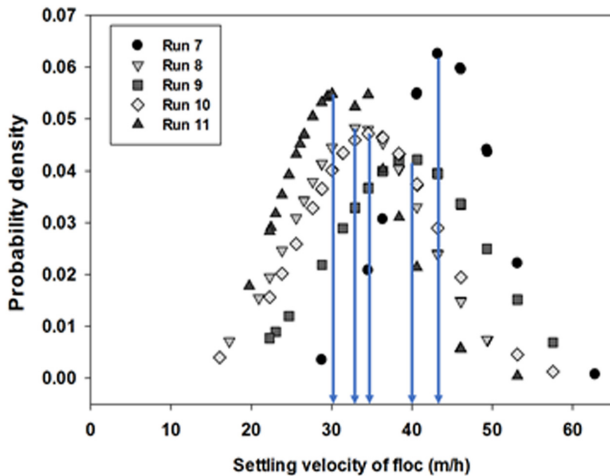


Fig. 5. Normal distribution of floc settling velocity in coded level (0, 0, 0).

평균치를 보여주고 있다. pH 조건 변화양상(Fig. 4(a))을 보면 pH 6에서의 탁도 제거율이 pH 7, 8의 조건에 비교하여 낮게 나타나 실험만으로도 손쉽게 적정조건을 추정할 수 있었으나, PAC 사용량(Fig. 4(b))과 가중응집제 사용량(Fig. 4(c))에 따른 실험결과에서는 탁도 제거율에 대한 적정조건을 선정하기에는 어려움이 있었다. 여러 가지 인자에 영향을 받는 실험 결과를 한 가지 인자만으로 판단하기 어렵기 때문이다.<sup>7)</sup> 적정조건을 선정하기 위해서는 모든 실험조건을 실시하여야 하는데, 이를 실시하는 데는 현실적인 어려움이 있음을 확인되었다.

Fig. 5는 17개 실험 조건 중 반응표면분석의 중심점으로 설계된 실험 조건 pH 7, 응집제 사용량 30 mg/L, 가중응집제 사용량 1,000 mg/L에 대한 5회 반복 실험 시 형성된 플럭의 침강속도를 이미지 분석방법으로 측정된 결과이다. 각 실험조건 마다 40개의 플럭 독립입자를 이미지 분석하여 침강속도를 측정하였고 40개 플럭 독립입자의 침강속도는 다음과 같이 정규분포곡선을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 각 정규분포의 평균값을 반응표면분석법의 반응변수(플럭 평균 침강 속도)로 사용하였는데, 평균값에 대해서는 최소 30.6 m/h에서 최대 44.6 m/h로 나타났으며, 실험결과를 단순 분석하는 것으로는 독립변수들에 대한 속도 범위가 확률적으로 유의미한 결과인지 판단하기 어려운 측면이 있다. 이를 극복하기 위한 방안으로 3.2절에서 반응표면분석법을 실시하였다.

### 3.2. 반응표면분석법을 이용한 모델구축 및 통계 분석

17개 조건에 대한 Jar-test 후 측정된 상등액의 탁도 제거율과 플럭의 평균 침강속도를 Table 2에 정리하였다. 이를 토대로 식 (1)의 이차 회귀모델은 독립변수 pH( $X_1$ ), PAC 사용량( $X_2$ ), 가중응집제 사용량( $X_3$ )에 의하여 각각 탁도 제거율( $Y_1$ )과 평균 침강속도( $Y_2$ )를 표현하는 식 (2), (3)으로 구축되었다.

$$Y_1 = 96.13 + 12.78X_1 + 2.71X_2 - 1.21X_3 + 1.95X_1 X_2 + 0.17X_1 X_3 + 1.22X_2 X_3 - 13.71X_1^2 - 5.52X_2^2 - 0.36X_3^2 \quad (2)$$

$$Y_2 = 36.49 + 3.68X_1 - 5.04X_2 - 0.23X_3 + 4.49X_1 X_2 + 0.47X_1 X_3 - 1.35X_2 X_3 - 5.89X_1^2 - 0.44X_2^2 - 6.67X_3^2 \quad (3)$$

where,  $Y_1$  = turbidity removal (%)  
 $Y_2$  = average settling velocity (m/h)  
 $X_1$  = coded pH  
 $X_2$  = coded PAC dosage  
 $X_3$  = coded ballast dosage

반응표면분석법에 의하여 도출된 모델의 분산분석(ANOVA, Analysis of variance) 결과는 Table 3과 같다. 독립변수가 반응변수에 미치는 영향에 대해 유의한지 여부를 판단하기 위하여 회귀반응의 적절성을 알아본 것이다.<sup>13)</sup> F-test는 F-

Table 3. Analysis of variance of the experimental results of the turbidity removal and average settling velocity

Variables	Sum of squares	DF	Mean square	F-value	p-value
Model 1	2363.47	9	262.61	84.26	<0.0001
$X_1$	1307.49	1	1307.49	419.49	<0.0001
$X_2$	58.55	1	58.55	18.78	0.0034
$X_3$	11.72	1	11.72	3.76	0.0936
$X_1X_2$	15.21	1	15.21	4.88	0.0629
$X_1X_3$	0.12	1	0.12	0.038	0.8519
$X_2X_3$	5.99	1	5.99	1.92	0.2082
$X_1X_1$	791.15	1	791.15	253.83	<0.0001
$X_2X_2$	128.46	1	128.46	41.21	0.0004
$X_3X_3$	0.53	1	0.53	0.17	0.6922
Residual	21.82	7	3.12	-	-
Lack of fit	20.12	3	6.71	15.76	0.0111
Pure error	1.70	4	0.43	-	-
Cor total	2385.29	16	-	-	-
Model 2	754.38	9	84.15	3.78	0.0466
$X_1$	108.10	1	108.10	4.86	0.0633
$X_2$	202.86	1	202.86	9.12	0.0194
$X_3$	0.42	1	0.42	0.019	0.8943
$X_1X_2$	80.47	1	80.47	3.62	0.0989
$X_1X_3$	0.87	1	0.87	0.039	0.8491
$X_2X_3$	7.26	1	7.26	0.33	0.5857
$X_1X_1$	146.31	1	146.31	6.58	0.0373
$X_2X_2$	0.82	1	0.82	0.037	0.8529
$X_3X_3$	187.19	1	187.19	8.41	0.0230
Residual	155.72	7	22.25	-	-
Lack of fit	43.51	3	14.50	0.52	0.6927
Pure error	112.21	4	28.05	-	-
Cor total	913.10	16	-	-	-

distribution이 귀무가설 하에 있는지 판별하는 통계적 방법이며 p-value는 각 계수의 중요성을 확인하는 도구로 F-distribution이 F-value보다 큰 값을 나타내는 확률을 의미한다.<sup>18,20)</sup> p-value가 낮은 값을 나타낼수록 낮은 확률의 F-test 값을 의미하며 모델이 유의한 것을 증명한다.<sup>19)</sup> 일반적으로 F-value가 높을수록, p-value가 낮을수록 모델에 더 유의함을 나타낸다.<sup>13)</sup> p-value가 95%의 신뢰수준을 설정했을 경우 0.05보다 작은 값을 가질 때 모델이 95% 신뢰수준에서 반응변수를 나타내기에 적합한 것으로 판단한다.<sup>9)</sup> Table 3에서 Model 1은 반응변수 탁도 제거율( $Y_1$ )에 대한 이차 회귀 모델을 나타내며, Model 2는 반응변수 평균 침강속도( $Y_2$ )에 대한 이차 회귀모델을 나타낸 것이다. 두 가지 Model의 자유도는 9이고 Model 1의 p-value는 0.0001, Model 2의 p-value는 0.0466으로 두 가지 반응변수에 대한 Model 모두 95% 신뢰수준에서 유의하다고 판단된다. Model 1의 적합성 결여검증(Lack of Fit)은 p-value 값이 0.0111으로 신뢰수준을 만족하지만 Model 2은 적합성 결여검증의 p-value 값이 0.6927을 나타내면서 모델의 오차가 다소 큰 것으로 판단된다. 각각의 독립변수의 유의성을 확인해보면 Model 1에서 pH( $X_1$ )과 PAC 사용량( $X_2$ )는 P value가 0.01 이하로 99%로 유의하였고 가중응집제 사용량( $X_3$ )의 p-value는 0.1 이하로 통계적으로 90% 신뢰 할 수 있는 것으로 나타났다. Model 2에서는 pH( $X_1$ ), PAC 사용량( $X_2$ ), 가중응집제 사용량( $X_3$ )의 세 가지 독립변수 모두 Model 1 보다는 상대적으로 높은 p-value를 가진 것으로 나타났고, 가중응집제 사용량( $X_3$ )는 단독으로는 유의성이 떨어지나, 다른 독립변수( $X_1$ ,  $X_2$ )와 함께 작용하였을 때 더 유의해 지는 것을 확인할 수 있었다. 각 인자의 p-value를 비교해보면 설정한 조건 범위 안에서 pH( $X_1$ )가 탁도 제거율( $Y_1$ )에 가장 큰 영향을 주며 PAC 사용량( $X_2$ )은 평균 침강속도( $Y_2$ )에 가장 큰 영향을 주었고 가중응집제 사용량( $X_3$ )은 상대적으로 적은 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

Model 1의  $R^2$ 값은 0.9909로 99%의 높은 유효성과 정확성을 갖는 것으로 보인다. 하지만 Model 2의  $R^2$ 값은 0.8295으로 Model 1과 비교하여 다소 낮은 값이 나타났다(Table

Table 4. Analysis of variance for the fitted quadratic polynomial model

Model	Std. Dev.	Mean	C.V.%	$R^2$	Adeq. precision
1	1.77	86.91	2.03	0.9909	24.202
2	4.72	30.37	15.53	0.8295	6.450

4). 이는 응집실험 시 모든 플럭의 크기와 밀도가 균일하게 형성되지 않는데 반응변수로서 40개 플럭의 침강속도 평균 값을 이용하였기 때문에 반응변수 탁도 제거율( $Y_1$ )과 비교하였을 때 평균 침강속도( $Y_2$ )의 측정값의 정확성이 떨어지는 것으로 판단된다. Fig. 6은 식 (2), (3)을 이용하여 독립변수의 조건에 따라서 탁도 제거율과 평균 침강속도를 예측한 결과이다. 실제 실험값과 예측값이 선형적인 관계를 나타내는 것을 보여준다. Adeq. Precision 값은 Signal에 대한 Noise의 비를 나타낸 값인데 예측의 표준 오차의 추정치(Noise)에 대한 예측된 수치의 변동 범위(Signal)의 비율을 나타내며, 일반적으로 이 값이 높으면 피팅된 모델의 근본적인 불확실성과 관련하여 관찰하는 변화가 크게 되므로 모델의 유의성이 커지게 되며, 보통 4이상의 값이 바람직한 것으로 보고되고 있다.<sup>12)</sup> Model 1은 24.202, Model 2는 6.450 값을 가지므로 두 모델 모두 유의한 것으로 볼 수 있다. 한편, Model 1에 비하여 Model 2의 C.V.%의 수치는 크고 Adeq. precision의 수치가 작은 것으로 보아 Model 2, 즉 독립 인자들과 침강 속도에 대한 상관성이 상대적으로 작은 것으로 보인다.

탁도 제거율( $Y_1$ ) 및 평균 침강속도( $Y_2$ )에 대한 반응변수의 3차원 반응 표면과 2차원 등고선 평면도는 각각 Fig. 7, Fig. 8과 같이 나타난다. 이 3차원 반응 표면과 2차원 등고선 평면도는 각 독립변수들의 중심 값 즉 부호를 0에 고정시켰을 때 나머지 두 독립변수의 조합으로 탁도 제거율과 평균 침강속도를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)를 보면 탁도 제거율이 pH 6~7 사이에서는 PAC 사용량에 관계없이 전체적으로 95% 이하의 낮은 탁도 제거율을 나타내다가 pH 7~8에서는 PAC 사용량 25~45 mg/L의 넓은 영역에서 95% 이

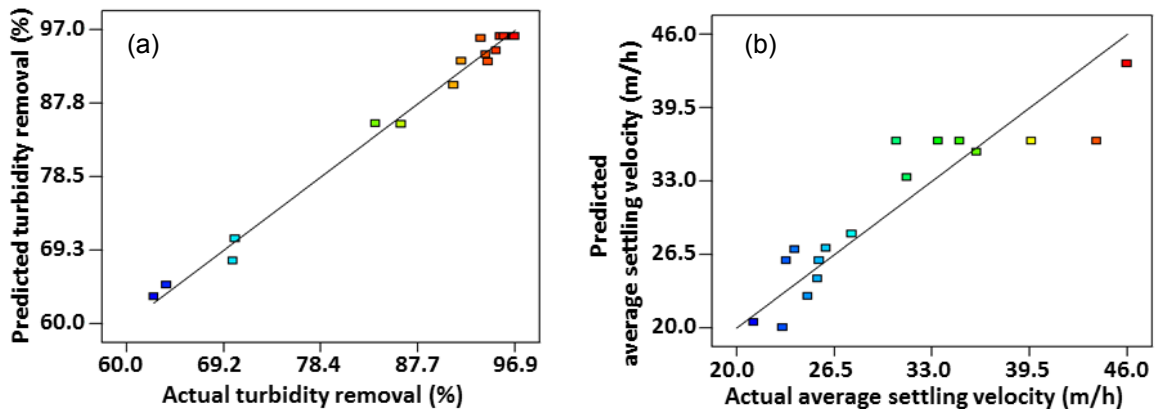


Fig. 6. Regression plots of the actual and predicted value from RSM (a) turbidity removal rate, (b) average settling velocity.

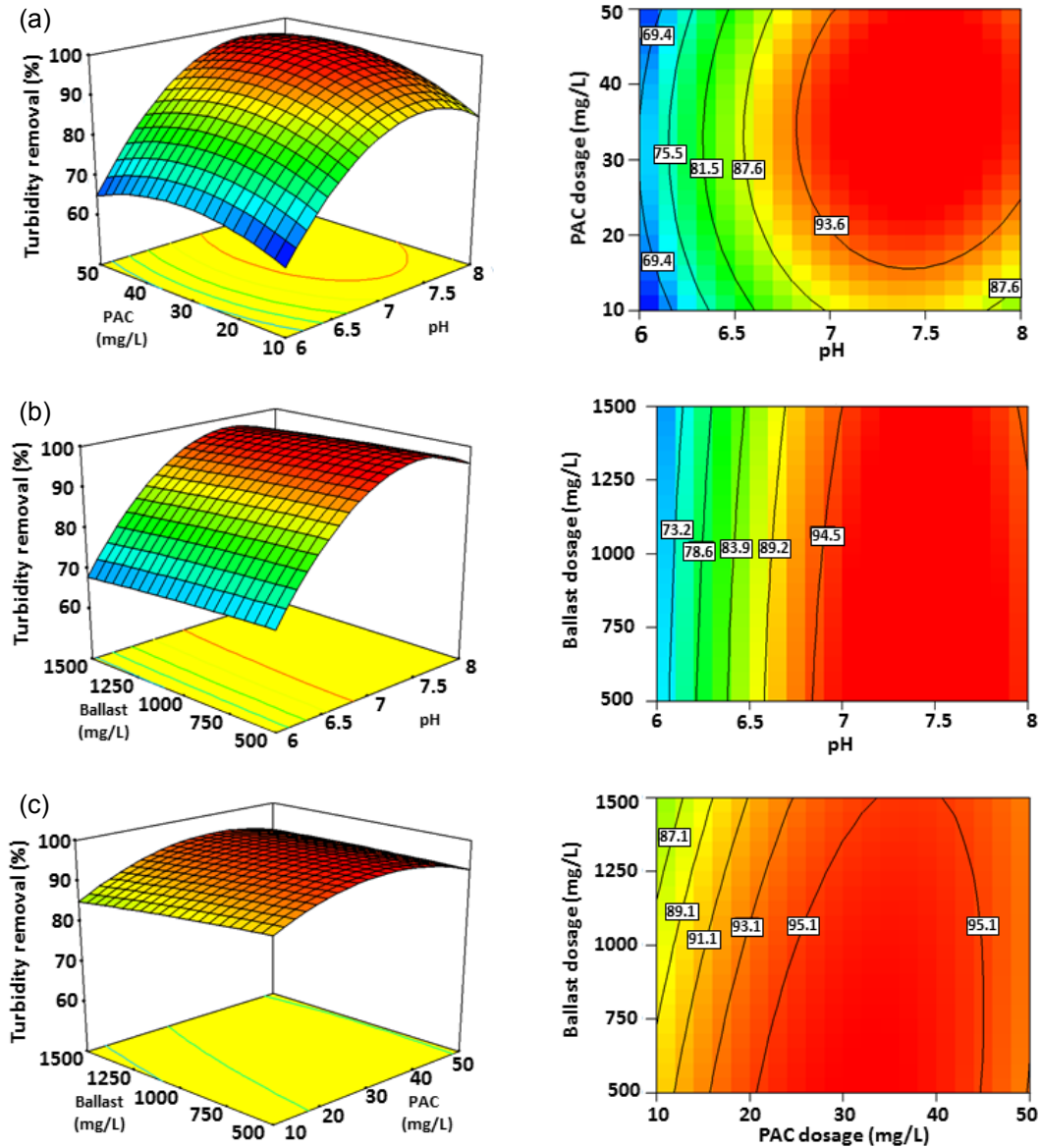


Fig. 7. 3D surface and 2D contour plots for turbidity removal when the code of each independent variable level is fixed to 0 (a) Ballast dosage 1,000 mg/L; (b) PAC dosage 30 mg/L; (c) pH 7.

상의 최고 효율을 유지하는 것으로 나타났다. pH와 가중응집제 사용량에 따른 탁도 제거율에 관한 3차원 반응 표면과 2차원 등고선 평면도(Fig. 7(b))에서의 탁도 제거율은 동일 pH에서 가중응집제 사용량의 변화에 상관없이 비슷한 경향을 보였으나 pH 변화에 따라서 7이하에서는 탁도 제거율의 변화가 크다가 pH 7~8 범위에서는 가중응집제의 사용량에 상관없이 최고 효율을 유지하는 것으로 나타났다. PAC 사용량과 가중응집제 사용량에 따른 탁도 제거의 관계를 나타낸 3차원 반응 표면과 2차원 등고선 평면도(Fig. 7(c))는 주어진 조건에서 가중응집제 사용량보다는 PAC 사용량의 변화에 더욱 민감한 것을 알 수 있으며 PAC 사용량이 30 mg/L 이하에서는 오히려 가중응집제가 증가할수록 탁도 제거율은 감소하는 경향을 나타내다가 PAC 사용량이 30~40 mg/L에서는 가중응집제의 양에 상관없이 최고 효율

에 도달하는 것을 알 수 있다. Fig. 7의 결과를 종합해 보면 탁도 제거율에 대해서는 우선적으로 pH 및 PAC 사용량 조건 등에 의한 반응 기작이 더욱 중요하고 가중응집제에 의한 탁도 제거 기작은 상대적으로 적은 영향을 미치는 것을 재확인 할 수 있었다.

한편, 평균 침강속도의 pH 및 PAC 사용량에 따른 영향을 나타낸 Fig. 8(a)는 pH 7~8, PAC 사용량이 40 mg/L 이상일 때 최고 속도에 도달하는 것을 알 수 있었으며, pH가 7~8일 때 PAC 사용량이 40 mg/L 이하에서는 사용량이 감소함에 따라 침강속도도 감소하였으나 pH 7 이하에서는 PAC 사용량이 증가하여도 점차 속도에 미치는 영향이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 탁도 제거율과 유사한 경향으로써 적정 반응이 알칼리 영역에서 일어나기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 8(b)는 pH와 가중응집제 사용량에 따른 속도의

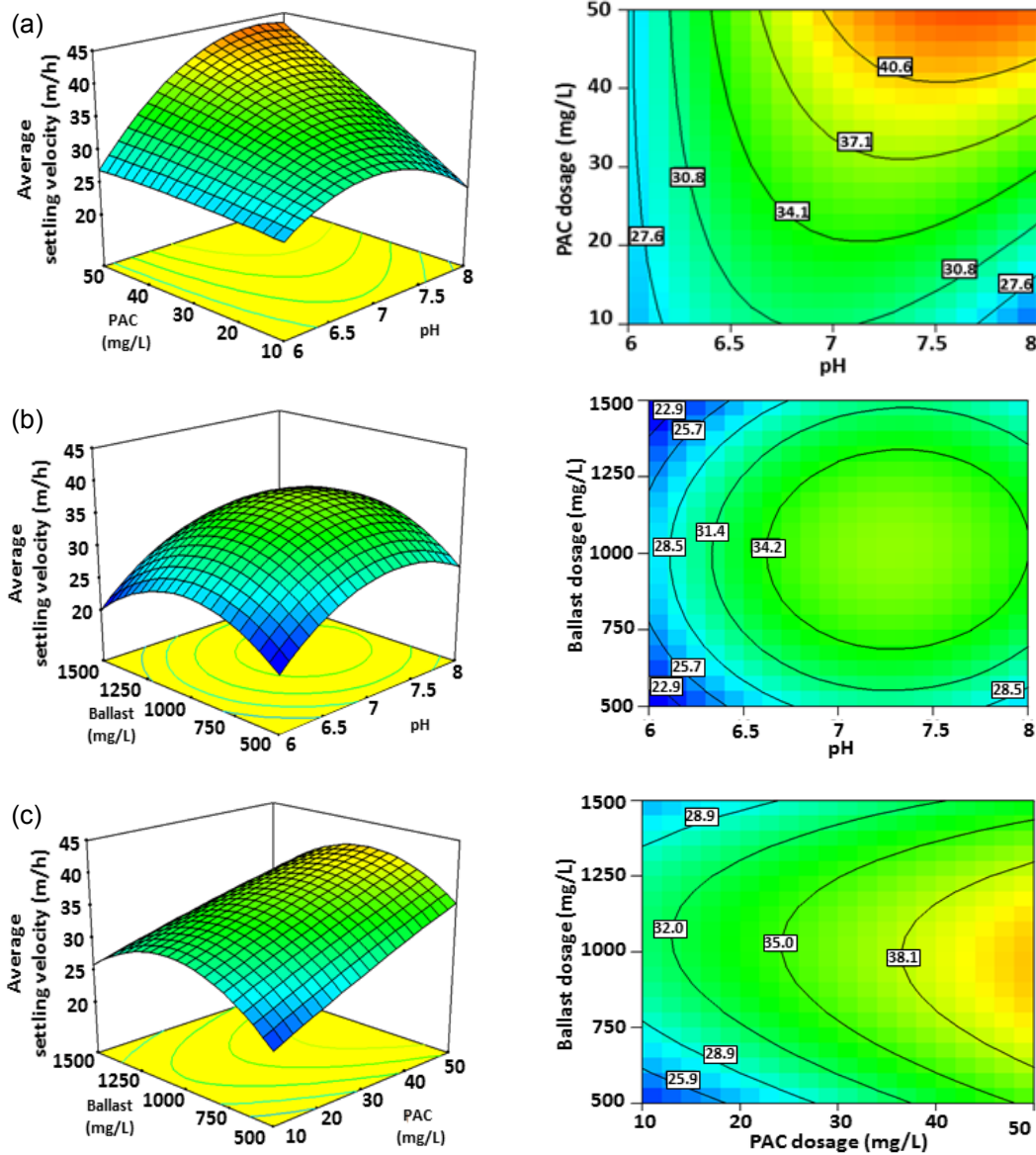


Fig. 8. 3D surface and 2D contour plots for average settling velocity when the code of each independent variable level is fixed to 0 (a) Ballast dosage 1,000 mg/L; (b) PAC dosage 30 mg/L; (c) pH 7.

변화를 표현한 그림으로 pH 6.7~8, 가중응집제 사용량 750~1,250 mg/L 영역에서 최고 속도에 도달하는 것으로 나타났다. PAC 사용량과 가중응집제 사용량에 관한 Fig. 8(c)에서는 PAC 사용량이 40 mg/L 이상, 가중응집제 사용량 750~1,250 mg/L인 영역에서 최고의 침강속도가 나타났다.

종합하면, pH가 너무 낮으면 가수 분해로 인한 생성물물인해 효과적인 응집이 이루어지지 않기 때문에 알칼리 영역에서 탁도 제거율과 침강속도가 높게 나온 것으로 판단되며, 최적보다 적은 양의 PAC 응집제를 사용하면 응집에 필요한 충분한 전하를 갖지 못해 물질 제거를 위한 응집효율이 감소하게 되기 때문에 적정량 이상의 응집제를 사용하여야 하는 일반적인 응집이론이 가중응집제를 사용할 경우에도 유효한 것을 확인할 수 있었다.<sup>21,22)</sup> 또한 가중응집제 사용량에 대한 평균 침강속도의 최고점이 존재하는 것으로 보

아 가중응집제를 일정량 이상 사용하게 되면 사용량을 증가하여도 더 이상 침강속도가 빨라지지 않음을 알 수 있었다.

### 3.2. 실험 조건 최적화

반응변수가 하나 이상일 때 이들 반응변수에 대한 등고선을 겹쳐 서로 겹쳐진 부분을 그래프로 나타낼 수 있으며,<sup>16)</sup> 이를 중첩 등고선 그래프라고 하는데 각각의 최적화된 반응변수를 구현하기 위한 모든 독립변수의 조건을 시각화 할 수 있는 장점이 있다.<sup>9)</sup> Fig. 9는 탁도 제거율 및 평균 침강속도에 대한 2가지 반응변수( $Y_1$ ,  $Y_2$ )의 반응표면을 고려하여 중첩 등고선 그래프를 이용해 최적조건을 산정한 결과를 나타낸 것이다. 이때 최적조건은 탁도 제거율은 97% 이상, 평균 침강속도는 35 m/h 이상인 영역으로 산정하였고, 두 가지 조건을 만족하는 중첩 등고선으로 pH와 PAC 사용

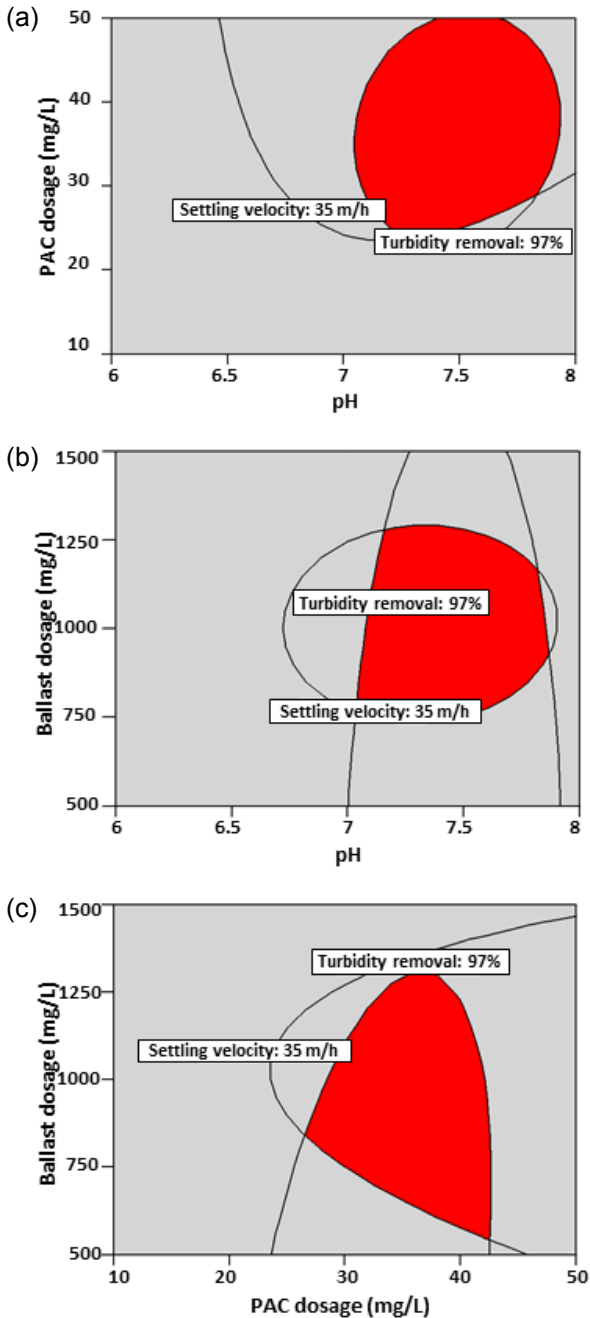


Fig. 9. Overlay contour plots of turbidity removal and average settling velocity (a) Ballast dosage 1,000 mg/L; (b) PAC dosage 30 mg/L; (c) pH 7.

량(Fig. 9(a)), pH와 가중응집제 사용량(Fig. 9(b)), PAC 사용량과 가중응집제 사용량(Fig. 9(c))에 대한 각각의 반응 조건을 도출하였다.

pH가 관여된 Fig. 9(a)와 (b)에 의하면 중첩된 공통 pH 범위는 7~7.8, PAC 사용량이 관여된 Fig. 9(a)와 (c)에 의하면 공통 PAC 사용량 범위 25~42 mg/L, 가중응집제 사용량이 관여된 Fig. 9(b)와 (c)에서 공통 가중응집제 사용량 범위는 750~1,250 mg/L로 각각 도출되었다. 이러한 결과는 반응표면분석법에서 중심으로 잡은 pH 7, PAC 사용량 30 mg/L,

가중응집제 사용량 1,000 mg/L이 적절한 실험 설계였음을 확인해 주는 것이며, 각 범위에서는 탁도 제거율 97% 이상과 평균 침강속도는 35 m/h를 만족하는 최적의 반응 조건을 구현할 수 있을 것으로 판단된다. 좀 더 구체화하여 경계면에서의 반응 재현성을 실험적으로 유지하기가 어려움을 감안하였을 때 각 조건의 중간 값인 pH 7.4, PAC 사용량 38 mg/L, 가중응집제 사용량 1,000 mg/L를 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

- 1) 가중응집제를 이용한 장점을 구현하기 위한 반응 요소들에 대한 최적조건을 실험적으로 도출하기에는 한계가 있다.
- 2) RSM은 이러한 복잡성을 통계적으로 단순화하여 적은 실험으로도 최적조건에 접근할 수 있으므로 가중응집제를 이용한 응집의 최적 조건을 도출하고자 적용하였다.
- 3) pH, PAC 사용량, 가중응집제 사용량 등 3가지 독립변수를 이용한 17개의 실험조건을 BBD에 의하여 설계하였고 탁도 제거율 및 평균 침강속도 등 2가지 반응변수의 관계를 이차 회귀모델로 구축하였다.
- 4) 실험결과와 ANOVA 분석을 통하여 구축한 2가지 모델이 모두 유의한 것으로 나타났다.
- 5) 모델에 따른 3차원 반응 표면과 2차원 등고선 평면도, 중첩 등고선으로부터 pH 7~7.8, PAC 사용량 25~42 mg/L, 가중응집제 사용량 750~1,250 mg/L의 범위로 각각 도출되었다.
- 6) 본 연구의 최종 결과로서 탁도 제거율 97% 이상과 평균 플럭 침강속도는 35 m/h를 만족하는 최적의 반응 조건으로 pH 7.4, PAC 사용량 38 mg/L, 가중응집제 사용량 1,000 mg/L로 제안한다.

#### Acknowledgement

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업(201600211-0006)”으로 지원 받은 과제입니다.

KSEE

#### References

1. Boo, K. O., Kwon, W. T. and Baek, H. J., “Change of extreme events of temperature and precipitation over Korea using regional projection of future climate change,” *Geophys. Res. Lett.*, **33**(1), L01701 (2006).
2. Zhang, M., Xiao, F., Wang, D., Xu, X. and Zhou, Q., “Comparison of novel magnetic polyaluminum chlorides involved coagulation with traditional magnetic seeding coagulation: Coagulant characteristics, treating effects, magnetic sedimentation,” *Water Sci. Technol.*, **55**(12), 2155-2163 (2006).



- tation efficiency and floc properties,” *Sep. Purif. Technol.*, **182**, 118~127(2017).
3. Desjardins, C., Koudjonou, B. and Desjardins, R., “Laboratory study of ballasted flocculation,” *Water Res.*, **36**(3), 744~754 (2002).
  4. Lapointe, M., Brosseau, C., Comeau, Y. and Barbeau, B. “Assessing Alternative Media for Ballasted Flocculation,” *J. Environ. Eng.*, **143**(11), 04017071(2017).
  5. Çırak, M. and Hoşten, Ç., “Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of a colloidal suspension containing dolomite/clay/borax,” *Int. J. Miner. Process.*, **159**, 30~41(2017).
  6. Ha, S. R. and Lee, S. C., “An Evaluation of Solid Removal Efficiency in Coagulation System for Treating Combined Sewer Overflows by Return Sludge,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(3), 171~178(2013).
  7. Lee, Y. J., Lim, J. L., Lee, K. H. and Heo, T. Y., “Optimization of coagulation conditions for the drinking water treatment using a response surface method,” *J. Korean Soc. Water Sci. Technol.*, **20**(5), 81~89(2012).
  8. Bache, D. H. and Gregory, R., “Flocs in water treatment,” IWA Publishing, (2007).
  9. Lee, B. H., Park, S. B. and Kim, M. G., “Optimization of coagulant dosage in Eel farm using response surface methodology,” *Jour. Wat. Treat.*, **24**(4), 119~129(2016).
  10. Jeong, S. U., Lee, J. H., Park, T. W. and Kim, Y. M., “Utilization of response surface methodology to optimize a coagulation-flocculation process for tunnel wastewater treatment,” *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **28**(5), 601~608(2014).
  11. Lee, K. E., Morad, N., Teng, T. T. and Poh, B. T., “Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review,” *Chem. Eng. J.*, **203**, 370~386(2012)
  12. Zhu, T., Heo, H. J. and Row, K. H., “Optimization of crude polysaccharides extraction from *Hizikia fusiformis* using response surface methodology,” *Carbohydrate Polym.*, **82**(1), 106~110(2010)
  13. Watson, M. A., Tubić, A., Agbaba, J., Nikić, J., Maletić, S., Jazić, J. M. and Dalmacija, B., “Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process,” *J. Hazard. Mater.*, **312**, 150~158(2016).
  14. Kim, Y. and Oh, J., “Optimization of coagulant dosage using response surface methodology with central composite design,” *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **29**(2), 193~202(2015).
  15. Trinh, T. K. and Kang, L. S., “Response surface methodological approach to optimize the coagulation-flocculation process in drinking water treatment,” *Chem. Eng. Res. Des.*, **89** (7), 1126~1135(2011).
  16. Ghafari, S., Aziz, H. A., Isa, M. H. and Zinatizadeh, A. A., “Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum,” *J. Hazard. Mater.*, **163**(2), 650~656(2009).
  17. Nourani, M., Baghdadi, M., Javan, M. and Bidhendi, G. N., “Production of a biodegradable flocculant from cotton and evaluation of its performance in coagulation-flocculation of kaolin clay suspension: optimization through response surface methodology (RSM),” *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**(2), 1996~2003(2016)
  18. Krupa, A. N. D., Abigail, M. E. A., Santhosh, C., Grace, A. N. and Vimala, R., “Optimization of process parameters for the microbial synthesis of silver nanoparticles using 3-level Box-Behnken Design,” *Ecol. Eng.*, **87**, 168~174(2016).
  19. Yoon, C. H., Bok, H. S., Choi, D. K. and Row, K. H., “Optimization condition of astaxanthin extract from shrimp waste using response surface methodology,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 545~550(2012).
  20. Lomax, Richard G., “Statistical Concepts: A Second Course,” p.10. ISBN 0-8058-5850-4(2007).
  21. Freitas, T. K. F. S., Oliveira, V. M., De Souza, M. T. F., Geraldino, H. C. L., Almeida, V. C., Fávoro, S. L. and Garcia, J. C., “Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant,” *Ind. Crops Prod.*, **76**, 538~544(2015).
  22. Han, S. W. and Kang, L. S., “Comparison of Al(III) and Fe(III) Coagulants for Improving Coagulation Effectiveness in Water Treatment,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(6), 325~331(2015).