

반응표면분석법을 이용한 수처리용 플라즈마 공정 설계의 최적화

김동석 · 박영식^{*†}

대구가톨릭대학교 환경과학과

^{*}대구대학교 기초교육원

Optimization of Design of Plasma Process for Water Treatment using Response Surface Method

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park^{*†}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

^{*}Faculty of Liberal Education, Daegu University

(Received 11 May 2011, Revised 5 July 2011, Accepted 5 July 2011)

Abstract

In order to confirm the creation of the OH radical which influences to RNO bleaching processes, it experimented using laboratory reactor of dielectric barrier discharge plasma (DBDP). The experiments performed in about 4 kind process variables (diameter of ground electrode, diameter of discharge electrode, diameter of quartz tube and effect of air flow rate) which influence to process. In order to examine optimum conditions of design factors as shown in Box-Behnken experiment design, ANOVA analysis was conducted against four factors. The actual RNO removal at optimized conditions under real design constraints were obtained, confirming Box-Behnken results. Optimized conditions under real design constraints were obtained for the highest desirability at 1, 1 mm diameter of ground and discharge electrode, 6 mm diameter of quartz tube and 5.05 L/min air flow rate, respectively.

keywords : Box-Behnken method, Dielectric barrier discharge, Plasma, Response surface method, Water treatment

1. 서론

최근 세계적으로 산업화가 진행되면서 다양한 종류의 난분해성 물질이 생산되고 있다. 이들이 자연수계로 유입되면서 수질오염을 유발시키고 있으며, 생태계 및 인체에 유해한 영향을 미치고 있다(박진도 등, 2006). 생물학적 처리를 포함한 재래식 산화 공정을 포함한 기존의 수처리 공정으로는 난분해성 유기물질 처리가 어렵기 때문에 처리효율이 높은 새로운 공정이 필요하다.

최근 불소 다음으로 산화력이 높고 거의 모든 유기물과 빠르게 반응하는 OH 라디칼의 높은 산화력을 이용하는 고도산화처리기술(advanced oxidation processes: AOPs)이 많이 연구되고 있다(김성준 등, 2010).

고도산화처리기술은 OH 라디칼을 생성시키기 위하여 Fenton 산화, O₃/UV, O₃/H₂O₂, 전기분해 및 광촉매 등이 공정이 주를 이루고 있다(김동석과 박영식, 2009; 조창우 등, 2006; Kim and Park, 2008).

최근에는 기존의 고도산화처리기술 외 수중에서 플라즈마를 발생시켜 난분해성 물질 처리에 관한 연구가 진행되고 있다. 플라즈마는 물질의 제 4의 상태로 정의되는 물

리·화학적으로 특이한 성질을 가지는 특수한 상태의 기체이다. 플라즈마는 높은 에너지를 가지고 있어 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특성을 가지고 있어 반응성이 낮은 화합물도 쉽게 변화시킬 수 있다(최재욱과 나병기, 2001). 플라즈마는 환경 분야에서 지금까지 주로 비열평형 플라즈마를 이용하여 전기집진장치와 공기청정기, 오존 발생기 등의 대기분야와 열 플라즈마를 이용한 플라즈마 토치에서의 폐기물의 용융 등에 주로 이용되어 왔다(김곤호와 양성채, 2006).

수처리에 이용되는 플라즈마는 대기압 저온 플라즈마로써 주로 유전체장벽을 이용하는 유전체장벽 방전 플라즈마(dielectric barrier discharge plasma: DBDP)이다. 유전체장벽 방전 플라즈마는 절연 유전체 장벽에 의해 분리되어 있는 두 전극 사이에서 발생하는 방전이다. 처음에는 조용한 방전이라고 불렸고, 또한 오존 생산 방전 또는 부분 방전으로 알려져 있다(엄환섭, 2006).

수중에서 플라즈마 반응을 이용하여 방전시키면 H₂O₂ 및 O₃ 등과 같은 산화제, ·OH, ·H, ·O, ·O₂⁻, ·HO₂와 같은 화학적 활성종들이 생성되며, shock wave, cavitation, UV 방출 등과 같은 물리적인 인자도 같이 발생하여 화학 반응을 증진시키는 것으로 알려져 있다(Locke et al., 2006; Lukes et al., 2005).

[†] To whom correspondence should be addressed.

ysparkk@daegu.ac.kr

대기압 하에서 저온 플라즈마를 형성시키는 수중 유전체 장벽 방전 플라즈마 공정은 비교적 최근에 수처리에 이용되고 있는 기술이기 때문에 설계자료나 운전자료가 많지 않은 편이다(Zhang et al., 2008). 따라서 본 연구에서는 수중 유전체장벽 방전 플라즈마 반응기의 최적 설계를 위하여 설계인자에 대한 기초실험을 수행하여 유전체로 사용되고 가스가 공급되는 석영관의 내경, 방전 전극(내부 전극)과 접지 전극(외부 전극)의 직경 및 공기 유량 등 플라즈마 공정의 성능에 영향을 주는 설계 인자를 찾아내었다.

4인자에 대해 OH 라디칼 생성을 확인할 수 있는 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 표백효과에 대해 실험계획법 중 Box-Behnken법을 적용하여 실험을 수행하였다. RNO 분해 모형식 구축 및 반응표면분석법(response surface methodology: RSM)을 이용한 2차원 등고선 분석(contour plot)과 3D 반응표면도 분석을 이용하여 플라즈마 반응기의 설계 조건 최적화에 목적을 두었다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료 및 실험방법

본 연구에서는 수중 유전체장벽 방전 플라즈마 반응기의 최적 설계를 위하여 설계인자에 대한 기초실험을 수행하여 유전체로 사용되고 가스가 공급되는 석영관의 내경, 방전 전극(내부 전극)과 접지 전극(외부 전극)의 직경 및 공기 유량 등 플라즈마 공정의 성능에 영향을 주는 설계 인자를 찾아내었다. 4 인자에 대해 OH 라디칼 생성을 확인할 수 있는 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 표백효과에 대해 실험계획법 중 Box-Behnken 법을 적용하여 실험을 수행하였다. RNO 분해 모형식 구축 및 반응표면분석법(response surface methodology: RSM)을 이용한 2차원 등고선 분석(contour plot)과 3d 반응표면도 분석을 이용하여 플라즈마 반응기의 설계 최적화에 목적을 두었다(Li et al., 2009).

실험에 사용한 플라즈마 반응기 시스템의 개요도를 Fig. 1에 개요도를 나타내었으며, 반응기의 반응부피는 1 L이었다. 시스템은 방전 전극(내부 전극), 유전체 및 접지 전극(외부 전극)으로 이루어진 플라즈마 반응기와 가스 공급장치, 전원 공급장치 등 세 부분으로 나누어진다. 가스 공급장치는 펌프와 로타미터로 이루어져 있고, 전원 공급장치는 슬라이드스와 고전압 방전을 일으키는 네온트랜스로 이루어져 있다. 슬라이드스는 1차 입력전압을 2차 입력전압인 네온트랜스로 전달하며, 네온트랜스(15 kV, 20 kHz)의 출력 조절이 불가능하기 때문에 슬라이드스로 출력전압을 조절이 가능하며 본 실험에서는 220 V로 실험하였다. 유전체는 두께가 1 mm, 내경이 4, 7, 및 10 mm인 석영관을 사용하였다. 방전 전극(내부 전극)은 봉형 전극이었으며, 접지 전극(외부 전극)은 스프링형 전극이었다. 전극의 재질은 티타늄이었고, 두 전극 모두 직경이 1, 2 및 3 mm인 전극을 사용하였다. 방전 전극은 산기관과 연결되는 석영관보다 1 cm 짧게 설치하고, 접지 전극의 끝은 방전 전극보

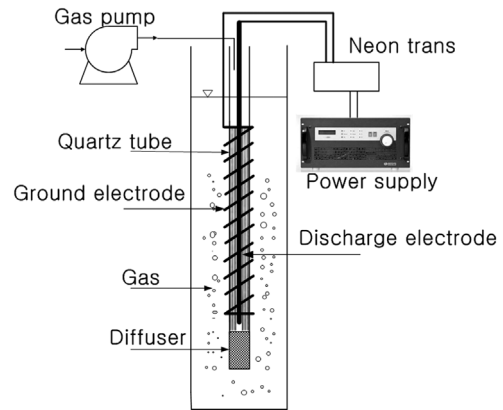


Fig. 1. Schematic diagram of a dielectric barrier discharge plasma for water treatment.

다 1 cm 짧도록 제작하였다. 반응기에 주입하는 가스로는 공기를 사용하였으며 공기 펌프에서 발생한 공기를 rotameter를 이용하여 유량을 조절한 뒤 석영관에 공급하였고 공기 공급량은 1, 4, 및 7 L/min을 이용하였다. 실험에 사용한 초기 RNO 농도는 50 mg/L이었으며, 20분의 반응시간 후 측정된 RNO 농도로 RNO 제거율을 구하였다.

2.2. 분석 및 측정

RNO 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 최대 흡수파장인 440 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 만들어진 검량선을 이용하여 농도를 계산하였다.

2.3. 실험계획

실험계획법(design of experiment: DOE)은 제품의 품질 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(박동규, 2008).

2.4. 반응표면분석법

반응표면(response surface)은 반응변수(특성치)와 독립변수(설계변수, 인자)들과의 함수관계를 말한다. 일반적으로 반응표면식은 알려져 있지 않다. 반응표면분석법은 반응표면에 대한 적절한 통계 모형을 가정하고, 여러 조건의 독립변수에 대해 실험하여 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 공정의 최적화를 꾀할 수 있다(이승훈, 2008).

반응표면분석법은 반응변수에 영향을 줄 것이라고 예측되는 인자 중에서 핵심인자를 선택한다. 선택된 핵심인자에 대한 축차적인 실험과 분석에 의해 최적조건 근처의 설명변수들의 영역으로 이동한다. 최적조건 근처에서 모형을 가

정하고 효율적인 실험계획법으로 실험을 실시하고 실험 자료의 분석을 통해서 관심영역에서 반응변수의 예측값을 최적화하는 계량인자들의 최적조건을 찾고 재현성을 확인한다(임용빈 등, 2008).

2차 반응표면 모형식을 추정할 수 있는 실험계획법은 3k형 요인배치법, 중심합성계획법(central composite design: CCD), 면중심합성계획법, Box-Behnken법 등이 있다. 중심합성계획법은 지금까지 반응표면분석의 대표적인 실험계획법으로 이용되고 있다. 중심합성계획법을 사용하면 2차 모델의 제공 항들을 효율적인 추정이 가능하고, 실험계획의 바람직한 특성인 직교 블록화(orthogonal blocking) 및 회전성(rotatability)의 구현이 용이하다. 회전가능(rotatable) 설계들은 설계 중심으로부터 거리가 동일한 모든 점들에서의 예측 분산을 일정하게 하는 바람직한 성질을 가지고 있어, 예측의 질을 향상시킨다(이승훈, 2008).

그러나 중심합성계획법에 의한 실험은 일부 실험의 경우 정해진 범위 밖에서 실험을 해야 하기 때문에 본 실험의 독립변수인 석영관의 직경, 전극의 직경과 같이 실험자가 변수들을 임의로 조절하기 어려운 조건에서는 중심합성계획법을 적용하기 어렵다(김동석과 박영식, 2010).

Box-Behnken법은 1회 실험비용이 많이 들거나 실험 조건 변경이 용이하지 않을 때 중심합성계획법 대신 사용되는 방법이다(장순운 등, 2010). Box-Behnken법은 범위 내에서 실험을 행하며 경우에 따라 회전성을 가진다. Box-Behnken 설계의 실험점은 2개의 인자만 상자점인 2^2 ($\pm 1, \pm 1$) 수준에서 실험하고 나머지 인자는 수준의 중앙값인 0으로 고정한다. 2개의 인자는 Box-Behnken 설계가 모든 인자들에 대해 균형을 맞추기 위해 실험에 고려된 k개의 인자들 중에서 2개를 선택하는 모든 조합으로 결정되고 n_c 개의 중앙점이 추가되어, 총 실험의 크기는 $(4 \times k(k-1)/2) + n_c$ 이다.

본 실험은 독립변수로 접지 전극 직경, 방전 전극 직경, 석영관 직경 및 공기 공급량을 선정하고 중심점에서 반복 횟수로 5개의 같은 실험(n_c)을 포함하여 총 29회의 실험을 실시하였다. RNO 제거율을 반응변수(response)로 설정하였다. 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 플라즈마 반응기에서 RNO 제거에 대해 행해진 본 연구진의 기본 연구를 바탕으로 선정하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

실험 자료는 Design-Expert 소프트웨어(Version 7.1)를 사용하여 분석하고 2차 다항식으로 구하였다. 다음의 식은 반응변수와 독립변수 사이의 상관관계를 얻기 위해 적용한 식이다(Amadelli et al., 2000).

Table 1. Actual values of the variables for the coded values

Process variables	Actual values for the coded values		
	-1	0	+1
X ₁ , Diameter of ground electrode (mm)	1	2	3
X ₂ , Diameter of discharge electrode (mm)	1	2	3
X ₃ , Diameter of quarts tube (mm)	4	7	10
X ₄ , Gas flow rate (L/min)	1	4	7

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

식 (1)에서 Y는 예측 반응변수(response), X_i는 독립변수, b₀는 상수 계수(constant coefficient), b_i, b_{ii}와 b_{ij}는 교호작용 계수(interaction coefficient)이다. $\sum b_i X_i$ 는 식의 단일 성분에 대한 주효과도를 나타내고, $\sum b_{ij} X_i X_j$ 는 어느 한 인자의 효과가 다른 인자의 수준에 따라 변화하여 나타나는 교호효과를, $\sum b_{ii} X_i^2$ 는 순수 2차항을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RNO 분해에 대한 모형 결과 및 잔차분석

Box-Behnken 설계에 나타난 대로 4가지 공정변수 변화에 대한 총 29회의 실험 후 RNO 제거율을 얻은 후 Design-Expert 소프트웨어를 이용하여 1차 모형(Linear), 1차 모형+교호작용 효과(2FI), 2차 모형(Quadratic), 및 3차 모형(Cubic) 중에서 적합한 모형을 찾은 결과 2차 모형인 Quadratic 모델의 p 값이 Table 2에 나타난 바와 같이 < 0.0001로, 판정기준인 0.05보다 충분히 작아서 적절한 모형으로 추천되었다(Arslan-Alaton et al., 2009). 전체 모형의 적합성 외에 회귀분석(종속변수와 독립변수 관계) 및 분산분석(각 처리 자료의 변동성 관계)을 통해 전체 모형에 어떻게 영향을 주는 지를 파악하기 위하여 ANOVA (analysis of variance, 분산분석)를 수행하여 Table 3에 결과를 나타내었다. 관측 점들의 변동을 표본회귀선이 얼마나 잘 설명해주는가를 상대적으로 나타내는 결정계수인 R² 값이 0.9933로 다항식

Table 2. Regression analysis and response surface model (ANOVA) for RNO degradation using plasma process

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob > F
Linear	4010.00	4	1002.50	7.09	0.0600
2FI	24.88	6	4.15	0.022	0.9999
Quadratic	3316.99	4	829.25	232.57	<0.0001
Cubic	28.57	8	3.57	1.00	0.5130

Table 3. ANOVA results of the quadratic model for water plasma process

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob > F
Model	7351.87	14	525.13	147.28	< 0.0001
Residual	49.92	14	3.57		
Lack of fit	31.71	10	3.17	0.70	0.7078
Pure error	18.21	4	4.55		

R²=0.9933,
Adjust R²=0.9865
Predicted R²=0.9715
Adequate precision
=49.862

적합도(fit)를 잘 만족하는 것으로 나타났다. 모형의 적합성 결여(lack of fit)의 p값이 0.05보다 크면 가정된 모형이 적절하지만 0.05보다 적으면 예측한 모형이 문제가 있는 것으로 판단한다(Cho et al., 2003). 본 연구에서 구한 적합성 결여의 p 값은 0.7078로 나타나 모형이 적절함을 알 수 있었다.

가정한 2차 다항식의 모든 항이 의미를 나타내는 것이 아니기 때문에 1차항, 교호작용항 및 순수 2차항들 중에서 후방소거법을 적용하여 설명력이 적은 항들을 제외시켜 적절한 모형을 구할 수 있다. 예측한 2차 모형에 문제를 일으킬 수 있는 p 값인 0.25 이상인 항을 고찰한 결과 교호항인인 X_1X_3 , X_2X_3 , X_2X_3 , X_3X_4 인 것으로 나타났다. 이들 4 항을 제외하고 수정 모형으로 나타낸 결과도 p값은 < 0.0001로 나타났고 수정된 결정계수는 0.9932로 나타났고, 모형의 적합성결여(lack of fit) 값도 0.8468로 나타나 수정 모형의 적합도는 거의 같은 것으로 사료되었다(임용빈 등, 2008). 독립변수 원래의 값을 적용한 결과와 코드화하여 통일된 변수로 작용하여 산출한 수정 반응 모형은 다음 식 (2)와 (3)에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{RNO removal efficiency (\%)} = & 38.80 - 23.78 \cdot \text{diameter} \\ & \text{of ground electrode} - 10.68 \cdot \text{diameter of discharge} \\ & \text{electrode} + 15.25 \cdot \text{diameter of quartz tube} + 20.02 \cdot \\ & \text{air flow rate} + 1.80 \cdot \text{diameter of ground electrode} \cdot \\ & \text{diameter of discharge electrode} + 0.56 \cdot \text{diameter of} \\ & \text{ground electrode} \cdot \text{air flow rate} + 3.42 \cdot \text{diameter of} \\ & \text{ground electrode}^2 + 1.17 \cdot \text{diameter of discharge electrode}^2 \\ & - 1.33 \cdot \text{diameter of quartz tube}^2 - 2.04 \cdot \text{air flow rate}^2 \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{RNO removal efficiency (\%)} = & 86.88 - 4.24X_1 - \\ & 2.36X_2 - 10.16X_3 + 14.40X_4 + 1.80X_1X_2 + 1.69X_1X_4 + \\ & 3.42X_1^2 + 1.18X_2^2 - 11.98X_3^2 - 18.39X_4^2 \quad (3) \end{aligned}$$

잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과

분산, 상호독립성 및 독립변수와 종속변수 사이의 관계가 선형조건을 만족한다는 가정아래 판단하게 된다(Song and Chang, 2009). 모형의 적합정도를 판단하기 위하여 RNO 제거에 대한 예측 식 (2)와 (3)의 모형에서 종속변수의 실측치와 회귀식에 의한 예측치의 차이인 잔차 (residual) 분석을 실시하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(a)에 나타난 표준화 잔차의 정규 확률도 그림에서 잔차가 정규분포로부터 벗어났는지를 확인한 결과 직선으로 나타났으므로 근사적으로 정규분포를 따르는 것으로 나타났다. Fig. 2(b)에 주어진 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 보면 ± 2의 수평밴드 내에서 표준화잔차가 랜덤하게 분포할 때 산점도 그림이 이상적이라고 판정하는데, ± 1.7 내의 수평밴드에 내에서 위·아래로 무질서하게 퍼져 있으므로 불편성(unbiasedness)을 만족한다고 볼 수 있으며, 퍼진 정도가 X축을 따라서 비슷하여 오차의 등분산성을 만족하는 것으로 나타났다. 따라서 선택한 모형이 적절한 것으로 판단되었다(임용빈 등, 2008).

RNO 제거에 대해 공정변수에 대한 실험치와 식 (2)와 (3)을 적용한 모형에 의한 예측치를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 실험치와 예측치가 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

3.2. 1회 1인자 실험법과 주효과도 비교

Fig. 4에 1회 1인자 실험법에 의해 최적화를 위해 선정된 4가지 인자의 영향에 대해 나타내었다. 실험조건은 Fig. 4(a)의 경우 방전 전극(내부 전극)의 지름이 2.45 mm, 석영관 내경 7 mm, 공기 공급량이 5 L/min인 조건에서 최적 접지 전극 직경을 구하였고, (b)는 접지 전극(외부 전극) 지름 1 mm, 석영관 내경 7 mm, 공기 공급량이 5 L/min인 조건에서, (C)는 접지 전극 지름 1 mm, 방전 전극 지름 2 mm, 공기 공급량이 5 L/min (d)는 접지 전극 지름 1 mm, 방전 전극 지름 2 mm, 석영관 내경 7 mm인 조건에서 각각의 최적 조건을 구하였다. Fig. 4(a)와 (b)에서 보듯이 접

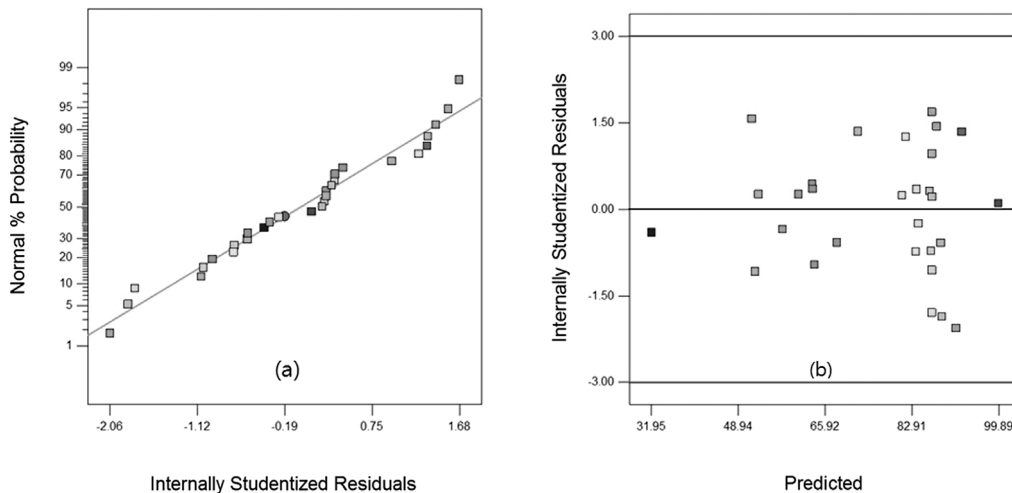


Fig. 2. Residual plot of model for error values: (a) Normal probability plot of the residuals, (b) Scatter plot of the residuals and predicted.

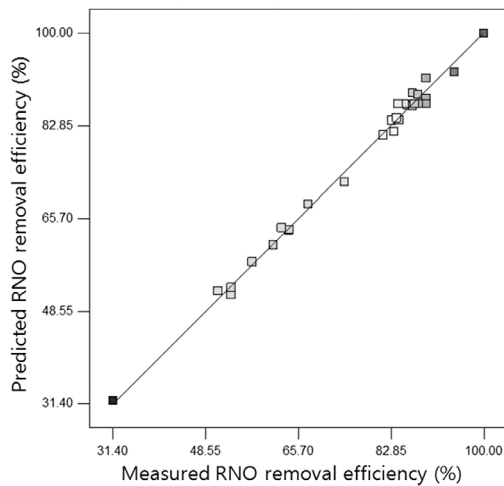


Fig. 3. The actual and predicted plot for RNO degradation.

지 전극과 방전 전극의 지름은 지름이 적을수록 RNO 제거율이 높은 것으로 나타났고, 접지 전극의 지름의 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 석영관 지름의 경우 내경이 4 mm에서 7 mm로 증가함에 따라 RNO 제거율이 증가하였으나 8 mm 이상에서는 제거율이 감소하고 10 mm로 증가하면서 크게 감소하였다. (d)에서 보듯이 공기 공급량이 1 L/min인 경우 RNO 제거율은 20%에 불과하였으나, 공기 공급량이 증가하면서 RNO 제거율이 빠르게 증가하여 4 L/min에서 최대 제거율에 도달한 후 공기 공급량 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이는 석영관에 공급하는 공기는 수분으로 인한 단락을 방지할 뿐만 아니라 과산화수소와 오존과 같은 산소에서 발생하는 산화제의 생성과 관련이 있으며, 공급량이 증가하면 산화제 발생량도 증가하지만 일정량 이상에서는 발생한 산화제의 체류시간이 짧아

지기 때문인 것으로 사료되었다(Zhang et al., 2007).

Box-Behnken 실험계획에 따라 Table 1에 제시된 모든 변수들을 MFAST (multi-factor at the same time) 방법으로 조합하여 실험한 후 각 독립변수의 단일 공정의 효과를 나타내는 주효과도를 Fig. 5에 나타내었다. 1회 1인자법 실험과는 다르게 각 주효과도 외의 변수는 Table 1에 나타낸 바와 같이 중간 값(code 0: 접지 전극과 방전 전극의 직경, 2 mm; 석영관 직경, 7 mm; 공기 공급량, 4 L/min)으로 설정된 후 각 개별인자에 대한 주효과도를 나타낸다. Fig. 5(a)와 (b)에 나타낸 접지 전극과 방전 전극의 주효과도를 보면 직경이 적을수록 RNO 제거율이 높은 것으로 나타났다. 방전 전극보다는 접지 전극 직경이 RNO 분해에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 석영관 직경의 영향을 나타내는 Fig. 5(c)의 경우 석영관 최적 직경은 대략 5 mm에서 6 mm인 것으로 나타났고, Fig. 5(d)의 공기 공급량의 경우 약 5 L/min이 최대 RNO 제거율을 얻을 수 있는 것으로 타나 Fig. 4의 1회 1인자 실험법에서 구한 최적 석영관 직경과 공기 공급량의 영향과는 다르게 나타났다. 이는 Fig. 4와 Fig. 5의 실험조건에서 나타내었듯이 1회 1인자법의 실험 방법과 1회 다인자 실험법에 의한 실험방법이 다르기 때문에 이와 같은 결과가 나타나 것으로 사료되었다.

주효과도는 기울기가 클수록 주 효과가 크다(Song and Chang, 2009). RNO 제거율에 대한 주효과도의 순서는 공기 공급량 > 석영관 직경 > 접지 전극 직경 > 방전 전극 직경의 순으로 나타났다.

3.3. RNO 분해에 대한 등고선도와 반응표면도 및 공정 최적화

식 (2)와 (3)에 나타난 교호 인자인 X_1X_2 와 X_1X_4 의 교호

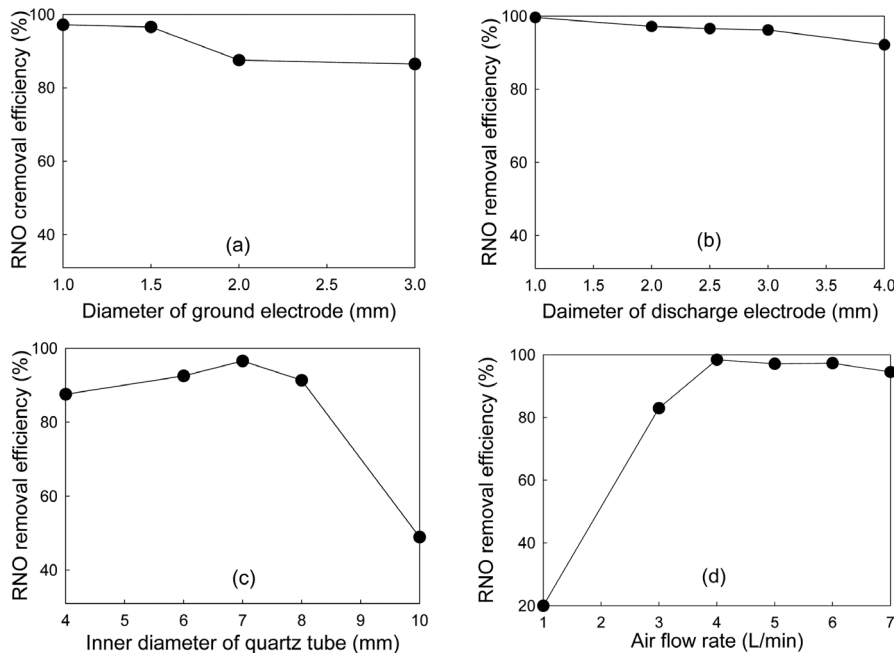


Fig. 4. Effect of design parameters on the RNO degradation in plasma process. (a) effect of diameter of ground electrode, (b) effect of diameter of discharge electrode, (c) effect of diameter of quartz tube, (d) effect of air flow rate

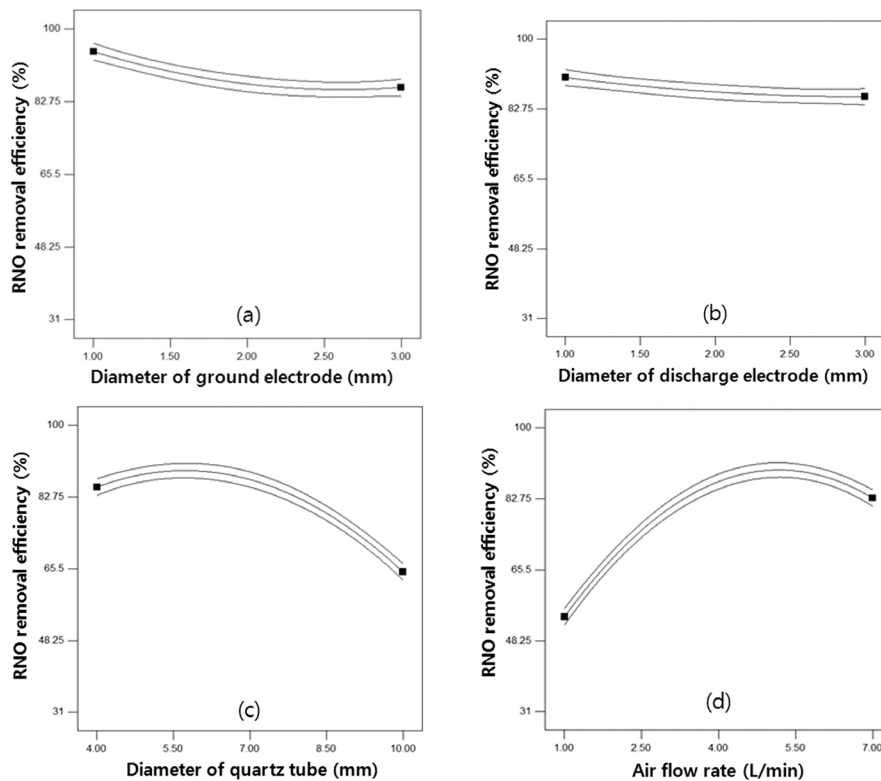


Fig. 5. Main effect plot for RNO degradation. (a) effect of diameter of ground electrode, (b) effect of diameter of discharge electrode, (c) effect of diameter of discharge electrode

작용에 의한 교호 효과를 분석하기 위하여 모형-예측반응 (model-predicted responses)에 대한 2차원 (2D) 등고선도 (contour)와 3차원 (3D) 반응표면도를 RNO 분해에 대한 공정 변수와 RNO 제거율 사이의 상호관계를 평가하는데 이용하였다. Fig. 6(a)와 (b)는 방전 전극 직경과 접지 전극 직경에 대한 교호 작용, (c)와 (d)는 접지 전극 직경과 공기 공급량에 대한 교호 작용이 나타나 있다. 접지 전극 직경과 방전 전극 직경에 대한 교호 효과의 경우 ‘사발’의 모양으로 나타났고, 접지 전극 직경과 공기 공급량에 대한 교호 효과는 ‘말안장(saddle point)’형으로 나타났다. ‘사발’형은 정상점에서 최솟값을 가지게 되는데, 등고선도의 중앙 부분에 동심원 형태가, 반응표면도의 경우는 봉우리가 있는 산의 형태를 띠게 된다. 본 실험에서는 정상점에서 최솟값을 가지는 ‘사발’ 모양으로 나타나 중앙으로 갈수록 RNO 제거율이 적어지는 것으로 나타났다. (c)와 (d)는 접지 전극의 직경 증가에 따라 RNO 제거율이 감소하고 공기 공급량 증가에 따라서는 증가하다 감소하는 전형적인 안장형(즉, 변곡점)으로 최소도 최대도 아닌 점으로 나타났다.

따라서 주효과도에서 볼 때 Fig. 4와 5와 같이 1회 1인자법에 의한 효과와 1회 다인자법에 의한 효과가 다르게 나타났고 Fig. 6에 나타난 바와 같이 교호 작용도 최소와 최대가 아닌 변곡점을 나타내는 ‘말안장’형도 나타났기 때문에 전통적인 실험법인 1회 1인자법보다는 1회 다인자법으로 실험을 설계하여 실험자료를 얻어 플라즈마 설계를 위한 최적값을 찾는 것이 타당하다고 사료되었다.

공정 변수의 특정 값을 입력하였을 때 단일한 최적화 값

을 구하기 위한 최적화 단계는 추천된 후보 모형에 대해 반응변수의 예측값(반응표면)을 최적화시키는 최적조건을 관심영역에서 찾는 것이다. 최적화의 첫 번째 단계인 ‘numerical optimization’ 단계로 반응변수인 접지 전극과 방전 전극의 직경, 석영관 직경 및 공기 공급량을 Table 1의 코드화한 범위 내에서 구하는 ‘in range’로 선택하고 반응변수인 RNO 제거율은 ‘maximize’로 선택한 뒤 ‘desirability’ d가 가장 큰 ‘1’을 나타내는 최적 조건을 찾은 결과 42개의 단일 값을 얻을 수 있었으며, 그 중 추천된 값은 접지 전극 직경 1.15 mm, 방전 전극 직경, 1.01 mm, 석영관 직경 5.52 mm, 공기 공급량 4.13 L/min에서 100%의 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나왔다. 그러나 인자의 수치를 마음대로 변경할 수 없는 접지 전극, 방전 전극 및 석영관 직경의 경우 실제 제작시 최소한의 변경 단위가 mm이기 때문에 현실에 가장 적절한 조건을 찾은 결과 접지 전극 직경 1.08 mm, 방전 전극 직경, 1.07 mm, 석영관 직경 6.14 mm, 공기 공급량 5.05 L/min에서 100%의 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나왔다. 따라서 최적 설계를 위한 접지 전극, 방전 전극 및 석영관 직경은 각각 1, 1 및 6 mm와 5 L/min 부근의 공기 공급량이 현실을 고려한 최적 설계인자인 것으로 사료되었다.

다음 단계로 그래프에서 최적 영역을 찾는 ‘graphical optimization’ 단계로 일정 % 이상의 RhB 제거율을 얻을 수 있는 조건을 구하기 위하여 접지 전극과 방전 전극 직경을 1 mm로 고정된 조건에서 ‘graphical optimization’을 수행하여 나타낸 ‘overlay plot’ 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에

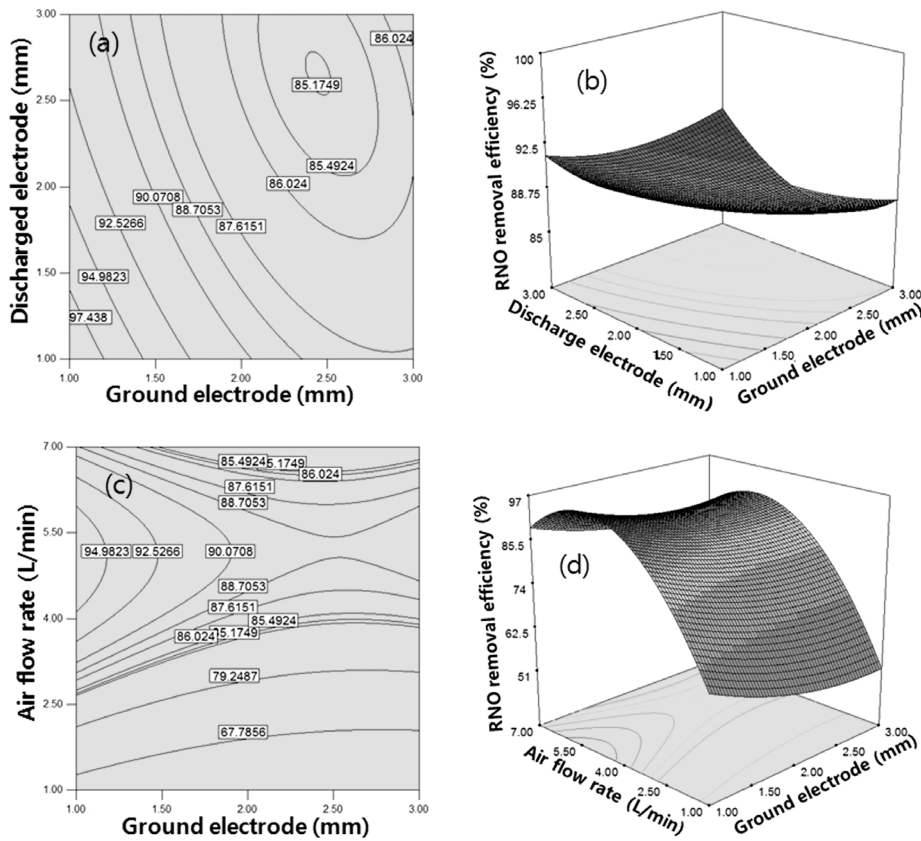


Fig. 6. Contour and response surface plots for RNO degradation: (a) Contour plot of diameter of ground electrode · diameter of discharge electrode, (b) 3D plot of diameter of ground electrode · diameter of discharge electrode, (c) Contour plot of diameter of ground electrode · air flow rate, (d) 3D plot of diameter of ground electrode · air flow rate.

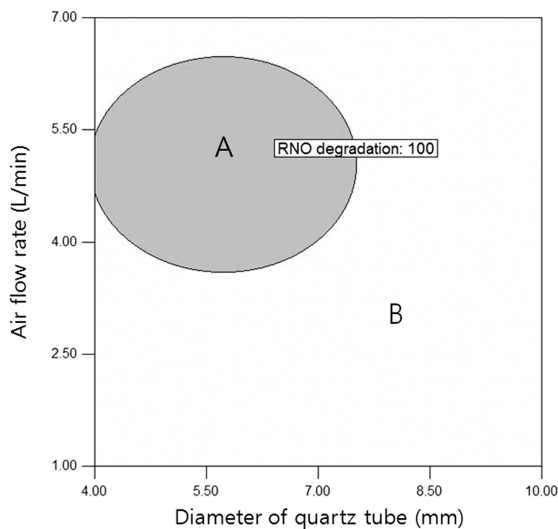


Fig. 7. Overlay plot of plots for graphical optimization A, over criteria basis; B, under criteria basis.

판정기준으로 선정된 100%의 RNO 제거율을 얻을 수 있는 석영관 직경과 공기 공급량에 대한 영역이 A로 나타나있다. 접지 전극과 방전 전극 직경이 각각 1 mm인 조건에서 100%의 RNO 제거율을 얻을 수 있는 석영관 직경은 대략 4 ~ 7 mm, 공기 공급량은 3.7~6.4 L/min 부근인 것으로 나

타났다. 접지 전극과 방전 전극 직경을 바꿀 경우 ‘Overlay plot’도 변하며 달라진 RNO 제거율 범위가 나타난다.

마지막 단계로 “numerical optimization”에서 구한 최적 조건의 근사값인 접지 전극, 방전 전극, 석영관 직경 및 공기 공급량이 각각 1, 1 및 6 mm와 4 L/min에서 추가 실험을 실시하여 실험값이 관측될 반응값의 신뢰구간을 구하기 위하여 재현성 확인 단계인 “point prediction”에서 95% PI 인 97.52% (95% PI low)~106.38% (95% PI high)범위에 속하면 재현성이 확인된다고 판단된다. 최적 조건에서 실험을 3회 추가 실험한 결과 RNO 제거율은 각각 97.8%, 100.0% 및 99.6%로 나타나 모델의 재현성이 확인되었다.

4. 결론

본 연구는 OH 라디칼 생성을 확인할 수 있는 RNO의 표백효과에 대해 실험계획법 중 Box-Behaken법을 적용하여 4인자에 대해 실험을 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 반응 모형의 잔차분석 결과 정규분포를 따르고, 오차의 등분산성을 만족하는 것으로 나타나 선택한 모형이 적절한 것으로 판단되었다.
- 2) 독립변수를 코드화하여 통일된 변수로 작용하여 산출한 수정 반응 모형은 다음 식으로 나타났다.

$$\text{RNO removal efficiency (\%)} = 86.88 - 4.24X_1 - 2.36X_2 - 10.16X_3 + 14.40X_4 + 1.80X_1X_2 + 1.69X_1X_4 + 3.42X_1^2 + 1.18X_2^2 - 11.98X_3^2 - 18.39X_4^2$$

예측된 2차 다항식으로 표현된 모형식은 유의확률이 < 0.0001로 1% 이하의 높은 유의성을 나타내었고 결정계수인 R² 값도 0.9932로 높은 기여율을 보였다.

- 3) 주효과도 분석에서 접지 전극과 방전 전극의 직경이 적을수록 석영관 직경은 5~6 mm, 공기 공급량은 4.5~6 L/min 부근에서 RNO 제거율이 높게 나타났고, 주효과도의 순서는 공기 공급량 > 석영관 직경 > 접지 전극 직경 > 방전 전극 직경의 순으로 나타났다. 반응 모형의 인자들에 대한 주효과 및 교호 작용에 대한 유의성 검정 결과 주효과에서 4 인자 모두 유의하게 모형에 기여하였다. 2차 비선형 효과를 나타내는 교호 작용의 경우 접지 전극 직경·방전 전극 직경과 접지 전극 직경·공기 공급량 조건만 양의 효과로 유의하게 작용하였으며, 순수 이차항은 모두 유의하게 작용하였다.

향후 플라즈마 반응기를 이용한 실험은 본 연구결과에서 도출된 설계인자 값인 접지 전극, 방전 전극, 석영관 직경 및 공기 공급량인 1, 1 및 6 mm와 5 L/min를 기초로 하여 실제 오염물질 처리 실험에 활용할 예정이다.

사 사

본 연구는 한국연구재단의 기초연구사업(일반연구자지원사업, 기본연구 유형II, 과제번호: 2010-0020916)의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김곤호, 양성채(2006). 플라즈마 일렉트로닉스, (주)교학사.
 김동석, 박영식(2009). 산화제 생성율이 높은 촉매성 산화물 전극(DSA)의 개발에 관한 연구(1). *한국환경과학회지*, **18**(1), pp. 49-60.
 김동석, 박영식(2010). 전기-UV 복합 공정을 이용한 *E. coli* 소독 : 실험계획법 중 박스-벤젠법을 이용한 소독 특성 및 최적화. *한국환경과학회지*, **19**(7), pp. 889-900.
 김성준, 김명희, 원찬희, 황정석, 이길용(2010). 산업폐수 재이용을 위한 고급산화공정 시스템 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **26**(4), pp. 580-584.
 박동규(2008). *Minitab*을 활용한 실험계획법, 기전연구사.
 박진도, 서정호, 이학성(2006). O₃/H₂O₂와 O₃/catalyst 고급산화공정에서 1, 4-dioxane의 제거 특성. *한국환경과학회지*, **15**(3), pp. 193-201.
 엄환섭(2006). 대기압 플라즈마와 응용. *한국진공학회지*, **15**(2), pp. 117-138.
 이승훈(2008). *Minitab*을 이용한 공학통계 자료분석, 이레테크.

- 임용빈, 박성현, 안병진, 김영일(2008). 실용적인 실험계획법, 자유아카데미.
 장순용, 이시진, 조일형(2010). UV 공정을 이용한 N-Nitrosodimethylamine (NDMA) 광분해 및 부산물 생성에 관한 연구: 박스-벤젠 실험계획법을 이용한 통계학적 분해특성 평가 및 반응모델 수립. *대한환경공학회지*, **32**(1), pp. 1201-1214.
 조창우, 김병용, 채수선, 김선애, 정팔진(2006). 전응집 및 Fenton 산화공정을 이용한 축산폐수의 난분해성물질 제거특성에 관한 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **22**(1), pp. 66-73.
 최재욱, 나병기(2001). 저온 플라즈마 응용 기술. *NICE*, **19**(5), pp. 596-603.
 Amadelli, R., Battisti, De, Girenko, D. V., Kovalyov, S. V., and Velichenko, A. B. (2000). Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochimica Acta*, **46**, pp. 341-347.
 Arslan-Alaton, I., Tureli, G., and Olmez-Hanci, T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology. *J. of Photochem. and Photobiology: Chemistry*, **202**, pp. 142-153.
 Cho, I. H., Park, J. H., Kim, Y. G., and Lee, H. K. (2003). Optimization of photocatalytic degradation conditions for dyeing wastewater using response surface method. *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, **19**(3), pp. 257-270.
 Kim, D. S. and Park, Y. S. (2008). Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process. *Chemical Engineering Journal*, **139**, pp. 256-263.
 Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., and Sugiura, N. (2009). Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, pp. 455-462.
 Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R., and Chang, J. S. (2006). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, pp. 882-905.
 Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., Janda, V., and Sunka, P. (2005). Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. *J. Phys. D: appl. Phys.*, **38**, pp. 409-417.
 Song, W. Y. and Chang, S. W. (2009). The study of optimization of NDMA treatment using UV-process. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **25**(1), pp. 96-101.
 Zhang, R., Zhang, C., Cheng, X. X., Wang, L., Wu, Y., and Guan, Z. (2007). Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, pp. 105-110.
 Zhang, Y., Zheng, J., Qu, X., and Chen, H. (2008). Design of a novel non-equilibrium plasma-based water treatment reactor. *Chemosphere*, **70**, pp. 1518-1524.