

## 중심합성설계와 반응표면분석법을 이용한 수처리용 산소-플라즈마와 공기-플라즈마 공정의 최적화

김동석 · 박영식<sup>1)\*</sup>

대구가톨릭대학교 환경과학과, <sup>1)</sup>대구대학교 기초교육원  
(2011년 4월 25일 접수; 2011년 6월 21일 수정; 2011년 6월 15일 채택)

### Optimization of Air-plasma and Oxygen-plasma Process for Water Treatment Using Central Composite Design and Response Surface Methodology

Dong-Seog Kim, Young-Seek Park<sup>1)\*</sup>

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

<sup>1)</sup>Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea

(Manuscript received 25 April, 2011; revised 21 June, 2011; accepted 15 June, 2011)

#### Abstract

This study investigated the application of experimental design methodology to optimization of conditions of air-plasma and oxygen-plasma oxidation of N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO). The reactions of RNO degradation were described as a function of the parameters of voltage ( $X_1$ ), gas flow rate ( $X_2$ ) and initial RNO concentration ( $X_3$ ) and modeled by the use of the central composite design. In pre-test, RNO degradation of the oxygen-plasma was higher than that of the air-plasma though low voltage and gas flow rate. The application of response surface methodology (RSM) yielded the following regression equation, which is an empirical relationship between the RNO removal efficiency and test variables in a coded unit: RNO removal efficiency (%) =  $86.06 + 5.00X_1 + 14.19X_2 - 8.08X_3 + 3.63X_1X_2 - 7.66X_2^2$  (air-plasma); RNO removal efficiency (%) =  $88.06 + 4.18X_1 + 2.25X_2 - 4.91X_3 + 2.35X_1X_3 + 2.66X_1^2 + 1.72X_3^2$  (oxygen-plasma). In analysis of the main effect, air flow rate and initial RNO concentration were most important factor on RNO degradation in air-plasma and oxygen-plasma, respectively. Optimized conditions under specified range were obtained for the highest desirability at voltage 152.37 V, 135.49 V voltage and 5.79 L/min, 2.82 L/min gas flow rate and 25.65 mg/L, 34.94 mg/L initial RNO concentration for air-plasma and oxygen-plasma, respectively.

**Key Words :** Dielectric Barrier Discharge, Water Plasma, Central Composite Design, Design parameter, Response surface methodology, Analysis of variance (ANOVA)

#### 1. 서론

하수나 난분해성 물질이 적은 오·폐수의 경우 수

중의 오염물질을 제거하기 위해 활성슬러지 공정을 비롯한 생물학적 처리공정, 여과, 침전 및 흡착 등의 물리화학적 처리공정 등 기존 처리공정으로 처리가 가능하다. 그러나 난분해성 물질을 포함하고 있는 폐수의 경우 이들 종래의 공정으로 처리시 완전한 처리가 어렵거나 2차 오염물질이 생성되거나 비용이 많이 소요되는 등의 단점이 있다(Ha와 Cho, 2003).

\*Corresponding author : Young-Seek Park, Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea  
Phone: +82-53-850-4571  
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

따라서 난분해성 물질을 처리하기 위하여 다른 산화제보다 산화력이 높은 OH 라디칼을 발생시킬 수 있는 공정인 고급산화 공정 (AOPs, advanced oxidation processes)에 대한 연구가 진행되고 있다. 고급산화 공정은 전기분해 공정과 같은 단일 공정, 철 이온과 과산화수소로 이루어진 Fenton 공정, 광촉매와 UV 램프를 결합한 광촉매 분해, 오존과 과산화수소, UV와 과산화수소를 결합하여 OH 라디칼을 생성시키는 다중 공정들이 연구되고 있다(박, 2007; 박 등; 박과 김, 2010, 2003).

최근에는 고급산화 공정 중의 한 분야로 수중에서 플라즈마를 발생시켜 오염물질 처리에 이용하는 플라즈마 공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 플라즈마는 높은 에너지를 가지고 있으며 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징이 있어 반응성이 낮은 화합물도 쉽게 변화시킬 수 있다. 플라즈마는 발생하는 플라즈마의 온도에 따라 고온과 저온 플라즈마로 크게 두 종류로 분류할 수 있는데, 저온 플라즈마는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유체 증기들을 전기적으로 방전시키면 쉽게 얻을 수 있으며, 화학기상증착, 코팅 분야, 고분자 중합 및 환경분야 등에 많이 사용되고 있다(최와 나, 2001). 환경분야에서는 대기환경 분야에서 유해가스 처리에 많이 이용되어 왔다(Uhm, 2006).

다양한 플라즈마 발생 방법 중 유전체 장벽 방전 플라즈마 (DBD plasma, dielectric barrier discharge plasma)는 고전압 기체 방전의 일종으로 오존 발생기에 이용되는 저온 플라즈마 공정으로 알려져 있다(Robinson 등, 2000). 최근 물에서 방전을 일으켜 오염물질을 처리하는 수중 유전체장벽 플라즈마 공정이 연구되고 있다(Hao 등, 2007). 수중 유전체장벽 플라즈마 공정은 자외선, shock wave와  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  및  $\text{O}_3$  등과 같은 라디칼 및 화학적 활성종들이 생성되어 살균, 난분해성 물질 처리 등에 이용된다. 또한 종전의 전기분해 공정과 같은 수처리 공정과는 달리 전해질과 같은 약품 주입이 필요 없고 2차 오염물질도 생성되지 않는 등의 장점이 있다(Shi 등, 2009). 수중 유전체장벽 플라즈마 공정은 최근에 새로운 개념의 수처리 공정으로 인식되고 있는 공정이기 때문에 설계 자료는 물론 운전자료가 많지 않은 편이다(Zhang 등, 2008). 따라서 본 연구에서는 수중

유전체장벽 플라즈마 공정의 기본연구에서 도출된 설계 자료를 가지고 플라즈마 반응기를 설계하여 플라즈마 반응기의 성능에 가장 큰 영향을 주는 운전인자 인 1차 전압과 가스 공급량 및 OH 라디칼 생성을 확인할 수 있는 RNO (N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline)의 표백효과에 대해 실험계획법 중 중심합성계획법 (CCD, central composite design)을 적용하여 실험을 수행하였다. 공기-플라즈마와 산소-플라즈마 공정에 대한 기본적인 성능비교와 각각의 RNO 분해 모형식 구축 및 반응표면분석법 (RSM, response surface methodology)을 이용한 2차원 등고선 분석(contour plot)과 3D 반응표면도 분석을 도입하여 반응조건의 최적화에 목적을 두었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

분해대상물질로 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)을 선택하였다.  $\cdot\text{OH}$ 은 생성량을 직접적으로 측정하기 어려워 RNO와 같이  $\cdot\text{OH}$ 과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 물질의 분해를 통하여,  $\cdot\text{OH}$ 의 생성 여부를 간접적으로 확인가능한데 특히 RNO는 표백효과에 의해 육안으로 쉽게 확인이 가능하고 분석이 간편하다(Li 등, 2009).

실험에 사용한 플라즈마 반응기 시스템의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 시스템은 방전 전극, 유전체 및 접지 전극으로 이루어진 반응기와 공기 펌프, 전원 공급장치 등 크게 세부분으로 나누어진다. 유전체는 두께가 1 mm, 내경이 7 mm인 석영관을 사용하였다. 방전 전극(내부 전극, 지름 2 mm)은 막대 형태였으며, 접지 전극(외부 전극, 지름 1 mm)은 스프링 형이며, 전극의 재질은 티타늄이었다. 방전 전극은 산기관과 연결되는 석영관보다 1 cm 짧게 설치하고, 접지 전극의 끝은 방전 전극보다 1 cm 짧도록 제작하였다. 반응기에 주입하는 가스로는 공기와 산소를 사용하였으며 공기 펌프와 산소 펌프에서 발생한 공기와 산소를 rotameter를 이용하여 유량을 조절한 뒤 공급하였다. 네온트랜스 (15 kV, 20 kHz)를 이용하여 플라즈마 반응기에 고전압을 공급하였고, 네온트랜스에 전원을 공급하는 1차 전압은 슬라이더스를 이용하였으며, 원하는 전압으로 조정하여 실험에 사용하였다.

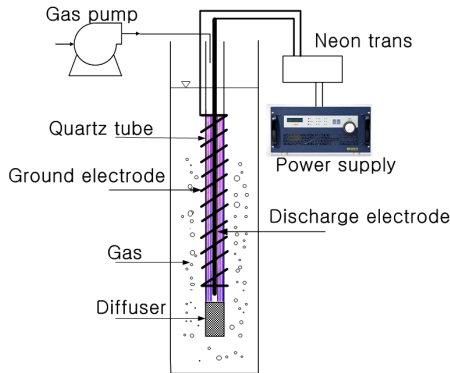


Fig. 1. Schematic diagram of a dielectric barrier discharge plasma for the water treatment.

2.2. 분석 및 측정

RNO 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RNO의 최대 흡수파장인 440 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다.

2.3. 중심합성설계와 반응표면분석

2차 모형을 추정할 수 있는 실험계획법은 3k형 요인배치법, 중심합성계획법 (CCD, central composite design), 면중심합성계획법, Box-Behnken법 등이 있다. 이들 방법 중에서 환경분야에는 중심합성계획법과 Box-Behnken법이 많이 이용된다(김과 박, 2010; 조 등, 2003). Box-Behnken법은 1회 실험비용이 많이 들거나 실험 조건 변경이 용이하지 않을 때 중심합성계획법 대신 사용되는 방법으로 설정 범위 내에서 실험을 행하기 때문에 인자의 변경이 어려운 설계 인자 등의 최적화에 사용된다(Park, 2008). 반면 중심합성계획법은 운전 범위를 벗어나는 점에서의 실험(Fig. 2의 ±α)도 포함되기 때문에 실험 범위의 변경이 용이한 운전 인자 변화에 대한 최적화에 적합한 실험계획법이다. 중심합성계획법은 2차 모형의 제공 항들을 효

율적인 추정이 가능하고, 실험계획의 바람직한 특성인 직교 블록화 (orthogonal blocking) 및 회전성 (rotatability)의 구현이 용이하다(Körbahti, 2007).

중심합성계획법은 중심점을 포함한 요인배치 실험점(꼭짓점)과 축점으로 이루어진다. 독립변수의 수가 k라면 요인 실험점의 수가 2k이고 축점의 수가 2k이므로, 중심점에서의 반복회수가  $n_c$ 인 경우 총 실험횟수는  $2^k + 2k + n_c$ 가 된다. 중심점에서 반복회수로 5개의 같은 실험( $n_c$ )을 포함하여 중심합성계획법 설계에서 3개의 독립변수를 선택할 경우 20회의 시험이 필요하다(Fig. 2).

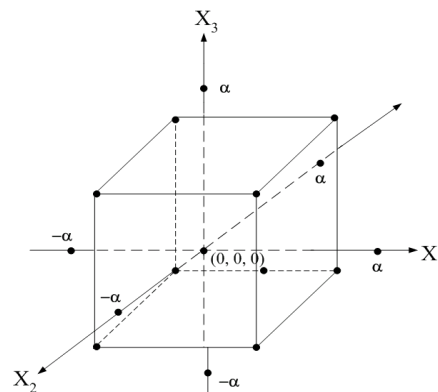


Fig. 2. Central composite design of 3 factor.

본 실험에서는 슬라이닥스로 공급되는 1차 전압, 가스 공급량 및 초기 RNO 농도를 독립변수(공정-특유 변수, process specific variables)로, RNO 제거율을 종속 변수 (response)로 설정하였다. 독립 변수의 값과 변화 한계 (variation limits)는 기존 문헌에서는 유사한 반응기가 없어 본 연구진에 의한 플라즈마 설계인자 실험에 대해 행해진 기초 연구의 결과를 바탕으로 선정하고, Table 1에 나타내었다.

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

Process variables	Actual values for the coded values									
	-1.682		-1.000		0		+1.000		+1.682	
	Air	O <sub>2</sub>	Air	O <sub>2</sub>	Air	O <sub>2</sub>	Air	O <sub>2</sub>	Air	O <sub>2</sub>
X <sub>1</sub> , Voltage (V)	72.73	52.96	100	70	140	95	180	120	207.27	137.04
X <sub>2</sub> , Gas flow rate (L/min)	0.64	0.66	2	1	4	1.5	6	2	7.36	2.34
X <sub>3</sub> , RNO initial conc. (mg/L)	7.96	7.96	25	25	50	50	75	75	92.04	92.04

실험 자료는 Design Expert 7.1 소프트웨어를 사용하여 분석한 후 아래의 2차 다항식으로 구하였다. 식 (1)은 종속변수와 독립변수 사이의 상관관계를 얻기 위해 적용한 2차 다항식이다(Muthukumar 등, 2004).

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

식 (1)에서 Y는 예측 응답 (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 모형의 적합도의 질 (quality of fit)은 상관관계 계수 (correlation coefficient,  $R^2$ )로 표현하였다. 적용한 모형의 중요도와 적정성을 보여주는 주요 지표로서 모형 F-값 (Fisher variation ratio), 확률 값 (probability value,  $\text{Prob} > F$ )과 적절한 정확도 (adequate precision)를 사용하였다. 통계적 중요도는 소프트웨어의 F-테스트에 의해 검사하였다. 실험 자료로 다항회귀 모형의 적합도를 평가하고 ANOVA (analysis of variance)를 실시한 뒤 후보 모형의 오차의 독립성, 정규성, 및 등분산성을 검토하였다. 관심영역에서 반응표면의 모양을 확인하기 위하여 모형진단 절차를 통과한 모형에 대해 2차원 등고선 그림과 3차원 반응표면도를 그려 확인하였다(김과 박, 2010; 임 등, 2008).

공정 최적화는 반응표면분석 단계에서 추천된 후보 모형에 대해 반응변수의 예측치(반응표면)를 최적화시키는 최적 조건을 관심 영역에서 찾았다. Design Expert 소프트웨어의 수치 최적화 ‘수치 최적화’를 통하여 각 특성에 대한 반응변수의 바람직함 (desirability)  $d$ ,  $0 \leq d \leq 1$ 을 정의하여  $d$ 를 최대로 하는 최적조건을 관심영역에서 찾았다. 이후 점 예측 (point prediction)을 통하여 최적조건에서의 재현성을 확인하였다 (Design Expert®, 2007).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 공기-플라즈마와 산소-플라즈마의 성능비교

예비실험을 실시하여 초기 RNO 농도가 50 mg/L인 조건에서 공기-플라즈마의 운전 범위를 전압 100~180 V, 공기 공급량을 2~6 L/min으로 정하였다. 산소-플라즈마도 같은 조건에서 성능을 평가한 결과

RNO가 빠르게 제거되어 변수 변화에 따른 RNO 제거율 변화가 큰 차이가 없는 것으로 나타나 재실험을 통하여 운전범위를 좁혀 전압을 70~120 V, 산소 공급량을 1~2 L/min으로 운전범위를 결정하였다. 두 공정의 기본 성능을 비교하기 위하여 공기-플라즈마 공정의 운전범위에서 중간 값인 전압 140 V와 공기 공급량 4 L/min과 산소-플라즈마 공정에서 95 V와 1.5 L/min을 선정된 뒤 50 mg/L의 RNO 농도에서 분해 실험을 수행하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 두 플라즈마 공정 모두 시간의 증가에 따라 RNO가 빠르게 제거되는 것으로 나타났다. 산소-플라즈마는 전압과 공기 공급량이 공기-플라즈마 보다 낮아도 초기 반응속도가 빠르고 반응종결시간도 빠른 것으로 나타났다. 산소-플라즈마의 반응이 공기-플라즈마의 반응보다 빠른 것은 다량의 산소 공급으로 인해 오존과 과산화수소 등과 같은 산소유래 산화제의 생성량이 많기 때문인 것으로 사료되었다(Zhang 등, 2007). 또한 전기적 절연을 유지하기 위해 석영관 내부로 지속적으로 공급되는 가스 공급량은 1 L/min 정도로 충분하여 두 전극간의 단락이 발생하지 않지만 산소유래 산화제를 만들기 위해 필요한 가스량은 산소량이 적은 공기가 산소보다 더 필요한 것으로 사료되었다. 같은 초기 RNO 농도를 처리하기 위해 두 플라즈마 공정의 반응시간을 같이 할 경우 산소-플라즈마는 저 전압, 저 산소 공급량에서도 9분 이상의 반응시간에서는 대부분의 RNO가 분해되기 때문에 공정 변수의 영향을 고찰하기 어려워 반응시간을 7분으로, 공기-플라즈마는 11분으로 결정한 뒤 최적화 실험을 수행하였다.

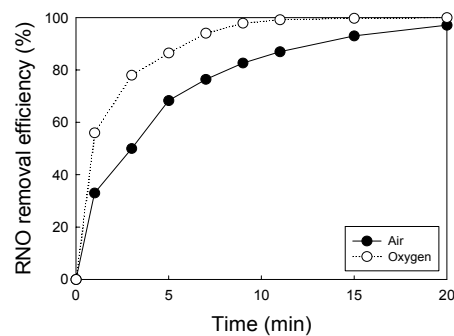


Fig. 3. Comparison of air-plasma and oxygen-plasma on RNO degradation.

3.2. RNO 분해에 대한 모형 결과 및 잔차분석

3요인에 대해 중심합성계획법에 나타난 대로 공기-플라즈마와 산소-플라즈마에 대해 전압, 가스 공급량 및 RNO 초기농도의 변화에 대한 20회의 실험 후 Design Expert 소프트웨어의 ‘Fit summary’ 기능을 이용하여 Mean, Linear, 2F1, Quadratic 및 Cubic 모형에 대해 적합한 모형을 찾은 결과 공기-플라즈마의 2차 다항식인 Quadratic 모형의 p 값은 0.0019, 산소-플라즈마의 2차 다항식인 Quadratic 모형의 p 값은 < 0.0001로 나타나 두 플라즈마에 대해 행해진 2차 다항식 모형에 대한 판정기준인 0.05보다 작아 두 플라즈마 반응 모두 2차 모형이 추천되었다. R<sup>2</sup> 값도 각각 0.9484, 0.9483으로 높은 값을 나타내었다(Cho 등, 2008). 두 플라즈마 공정에서 RNO 분해에 대한 Quadratic 모형에 대하여 2차 모형의 항들 중에서 후방소거법 (backward elimination)에 의해 설명력이 없는 순수 이차항, 교호작용 항 중에서 p 값이 0.25 이상인 값을 오차 항으로 풀링하여 유의한 인자만 선택하였다(임 등, 2008).

공기-플라즈마와 산소-플라즈마 공정에서 분산분석 (ANOVA, analysis of variance)을 행하여 Table 2에 결과를 나타내었다. 공기-플라즈마의 경우 X<sub>1</sub>X<sub>3</sub> (전압 · 초기 RNO 농도), X<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (공기 공급량 · 초기 RNO 농도), X<sub>1</sub><sup>2</sup> (전압<sup>2</sup>), 및 X<sub>3</sub><sup>2</sup> (초기 RNO 농도<sup>2</sup>)이 오차항으로 풀링되었고, 산소-플라즈마의 경우 X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> (전압 · 산소 공급량), X<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (산소 공급량 · 초기 RNO

농도) 및 X<sub>2</sub><sup>2</sup> (산소 공급량<sup>2</sup>)이 오차항으로 풀링되었다. Table 2에서 보듯이 공기-플라즈마와 산소-플라즈마 공정 모두 Prob > F 값이 < 0.0001로서 모형이 높은 유의성을 나타내었다(Arslan-Alaton 등, 2009). 오차항을 제외한 후의 수정 R<sup>2</sup> 값은 각각 0.9382와 0.9434로 모형이 다항식 적합도(fit)를 잘 만족하는 것으로 나타났다. 모형의 ‘적합성결여’(lack of fit)의 p 값이 모두 0.2191과 0.2313로 기준값인 0.05보다 훨씬 높기 때문에 ANOVA 절차에서 얻어진 모형이 적절함을 알 수 있었다(Cho 등, 2003).

공기-플라즈마와 산소-플라즈마에 대해 선택된 모형의 적절성을 진단하기 위하여 Fig. 4에 표준화 잔차의 정규확률 그림과 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 나타내었다. Fig. 4 (a)와 (c)의 공기-플라즈마와 산소-플라즈마에 대한 표준화 잔차의 정규확률 그림을 보면 잔차들이 대체로 직선으로 나타나므로 근사적으로 정규분포를 따르는 것으로 나타났다. Fig. 4 (b)와 (d)의 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 살펴보면 ± 2.5이내의 수평밴드 내에서 위 · 아래에 고르게 분포되어 있어 불편성 (unbiasedness)을 만족한다고 볼 수 있으며, 퍼져 있는 정도가 X축을 따라서 비슷하므로 등분산성도 만족한다고 사료되었다. 따라서 오차의 등분산성을 만족하면서 선택된 모형이 적절함을 알 수 있었다(이, 2008).

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

Source		Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob > F
Air-plasma	Model	4950.48	5	990.10	46.64	< 0.0001
	Residual	297.23	14	21.23		
	Lack of fit	234.30	9	26.03	2.07	0.2191
	Pure error	62.92	5	12.58		
	R <sup>2</sup> =0.9434, Adjust R <sup>2</sup> =0.9231, Adequate precision=27.252					
Oxygen-plasma	Model	816.16	6	136.03	32.89	< 0.0001
	Residual	53.77	13	4.14		
	Lack of fit	40.96	8	5.12	2.00	0.2313
	Pure error	12.81	5	2.56		
	R <sup>2</sup> =0.9382, Adjust R <sup>2</sup> =0.9097, Adequate precision=19.827					

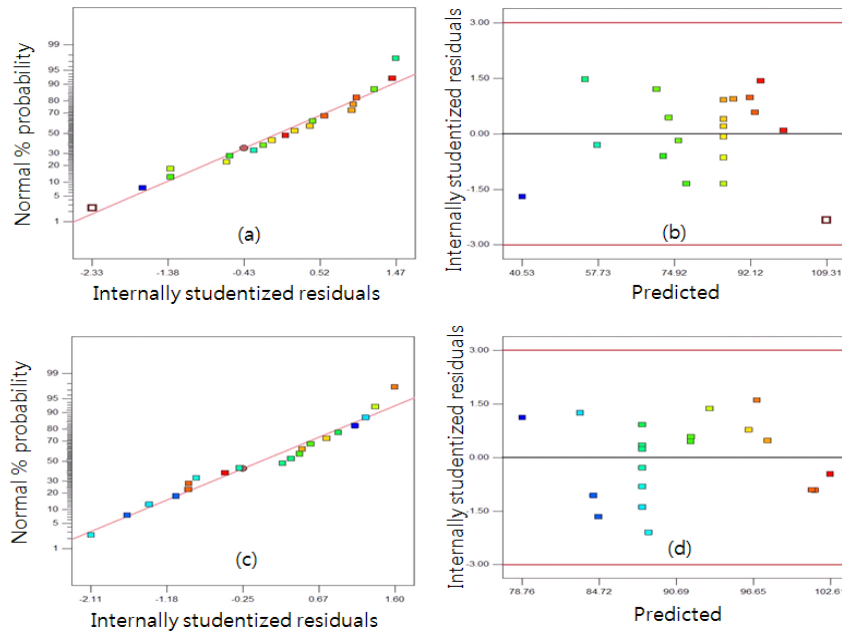


Fig. 4. Residual plot of model for error values: (a) air-plasma, normal probability plot of the residuals, (b) air-plasma, scatter plot of the residuals and predicted, (c) oxygen-plasma, normal probability plot of the residuals, (d) oxygen-plasma, scatter plot of the residuals and predicted.

RNO 제거에 대하여 코드화하여 통일된 변수 (Table 1)를 적용하여 유의한 인자만 산출한 수정 반응 모형을 공기-플라즈마는 식 (2)에 산소-플라즈마는 식 (3)에 나타내었다.

$$\text{RNO removal efficiency (\%)} = 86.06 + 5.00X_1 + 14.19X_2 - 8.08X_3 + 3.63X_1X_2 - 7.66X_2^2 \quad (2)$$

$$\text{RNO removal efficiency (\%)} = 88.06 + 4.18X_1 + 2.25X_2 - 4.91X_3 + 2.35X_1X_3 + 2.66X_1^2 + 1.72X_3^2 \quad (3)$$

공기-플라즈마와 산소-플라즈마에 대해 공정변수에 대한 실험치와 식 (2)와 (3)을 적용한 모형에 의한 예측치를 Fig. 5(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 공기-플라즈마와 산소-플라즈마 두 공정 모두 실험치와 예측치가 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다. 공기-플라즈마의 경우 같은 산소-플라즈마와 같은 RNO 농도를 가지고 실험을 하였으나 실험 조건에 따라 35.4%정도의 낮은 처리율을 보인 경우도 있었다. 반면 산소-플라즈마의 경우는 80.5%에서 100%

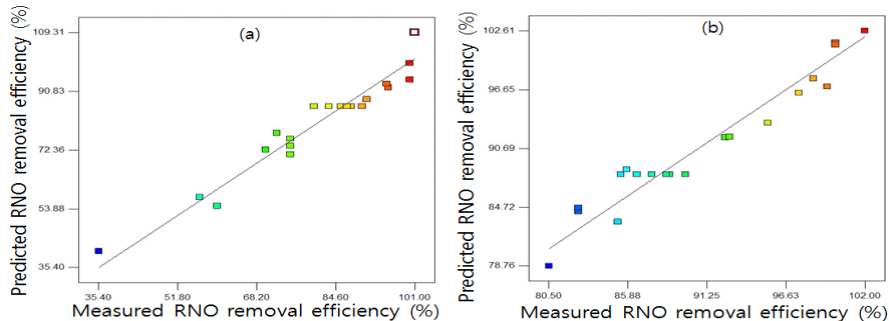


Fig. 5. The actual and predicted plot for RNO degradation: (a) air-plasma (b) oxygen-plasma.

에 이르기까지 제거율이 고르게 분포된 것으로 나타났다.

3.3. RNO 분해에 대한 주효과도 분해에 대한 등고선도와 반응표면도 및 RNO 분해에 대한 주효과도

공정 변수들의 값을 중심합성계획법의 실험설계에 따라 설계하고 블록화, 랜덤화 및 반복성의 원리로 등간격 배열에 의한 1회 다인자 (multi-factor at the same time) 방법으로 공기-플라즈마와 산소-플라즈마에 대해 실험을 각각 20회 실시하였다. 3가지의 공정 변수 중 2가지 변수는 일정한 조건(공정 변수 중심점의 값 : 공기-플라즈마, 전압 140 V, 공기 공급량 4 L/min, 초기 RNO 농도 50 mg/L; 산소-플라즈마, 전압 95 V, 산소 공급량 1.5 L/min, 초기 RNO 농도, 50 mg/L)에서 전압, 가스 공급량 및 초기 RNO 농도 각각의 단일 효과를 나타내는 주효과도를 Design Expert 프로그램 상에서 구하여 공기-플라즈마와 산소-플라즈마에 대해 각각 Fig. 6 (a), (b), (C)와 (d), (e) 및 (f)에 나타내었다.

공기-플라즈마와 산소-플라즈마 모두 전압과 가스 공급량 증가에 따라 RNO 분해율이 증가하며, 초기 RNO 농도에 따라 제거율이 감소하는 경향을 보였다. 공기-플라즈마의 경우 전압과 초기 RNO 농도 변화에 따른 RNO 제거율은 직선으로 나타났으나 공기 공급량 증가에 따라 곡선으로 나타났고 5 L/min의 공기 공급량 이상에서는 RNO 제거율의 증가가 둔화되는 것으로 나타났다. 산소-플라즈마의 경우 산소 공급량은 직선, 전압과 초기 RNO 농도는 곡선을 나타내어 공기-플라즈마와는 다르게 나타났다.

공기-플라즈마에서 RNO 제거율에 가장 영향을 많이 주는 인자는 공기 공급량으로 나타났고, 공기 공급량 > 초기 RNO 농도 > 전압의 순으로 나타났다. 산소-플라즈마의 경우는 초기 RNO 농도가 RNO 제거에 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났으며 초기 RNO 농도 > 전압 > 산소 공급량의 순으로 나타났다. 공급하는 가스의 종류에 따라 RNO 제거에 미치는 인자의 영향이 다른 것으로 나타났다.

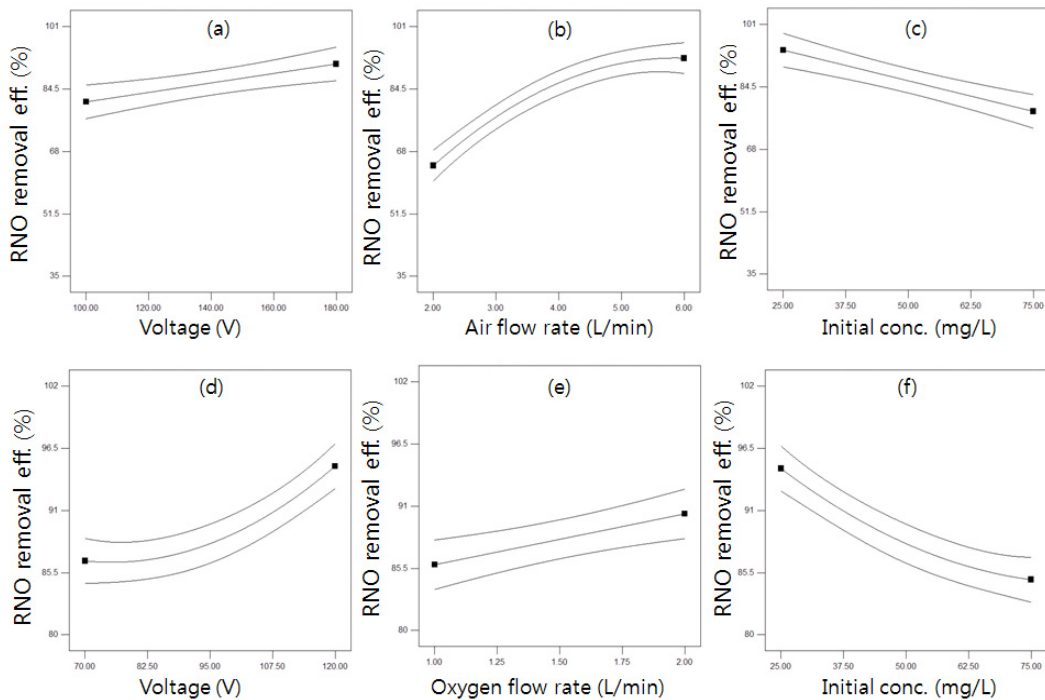
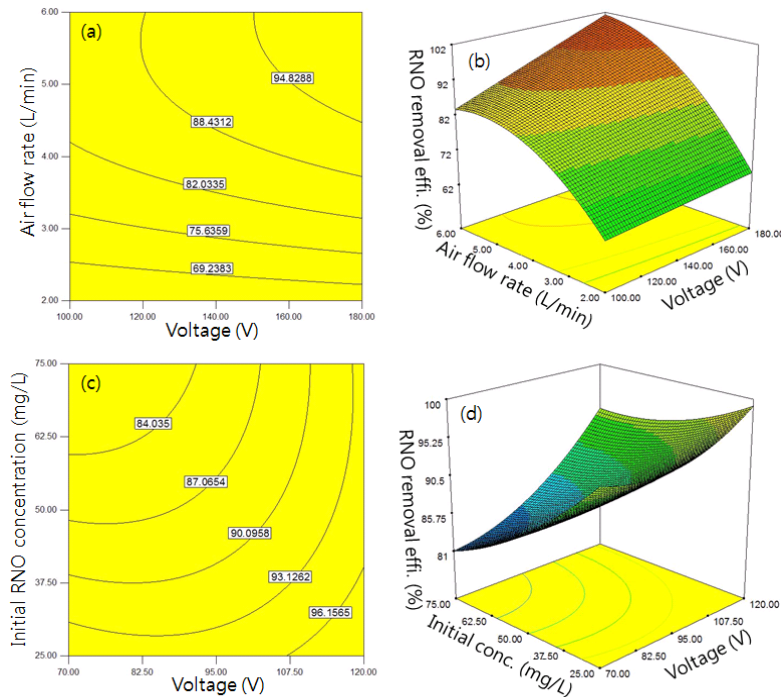


Fig. 6. Main effect plot for RNO degradation: air-plasma(a, b, c); oxygen-plasma(d, e, f) (a, d) effect of voltage, (b, e) effect of gas flow rate, (c, f) effect of initial concentration.

식(2)와 (3)에 나타난 교호 인자인  $X_1X_2$ 와  $X_1X_3$ 의 교호 작용에 의한 교호 효과를 분석하기 위하여 모형-예측반응 (model-predicted responses)에 대한 2차원 (2D) 등고선도 (contour)와 3차원 (3D) 반응표면도를 Design Expert 소프트웨어를 이용하여 구하여 RNO 분해에 대한 공정 변수와 RNO 제거율 사이의 상호관계를 평가하는데 이용하였다. Fig. 7 (a)와 (b)에서 보듯이 공기-플라즈마는 전압과 공기 공급량이 증가함에 따라 RNO 제거율이 증가하고, 산소-플라즈마의 경우 전압의 증가와 초기 RNO 농도의 감소에 따라 RNO 제거율이 증가하는 것으로 나타났다.

2차원 등고선도와 3차원 반응표면도는 형태에 따라 ‘말안장’, ‘산’, ‘사발’, 및 ‘올라가는 능선’ 형태로 나누어진다(임 등, 2008). Fig. 7에서 보듯이 공기-플라즈마와 산소-플라즈마 모두 등고선도와 반응표면도는 모두 관심 영역에서 정상점이 존재하지 않는 ‘올라가는 능선’ 형태를 띠고 있다. 반응표면의 모양이 ‘산’

의 모양일 경우 정상점에서 최솟값(최댓값)을 가지게 되는데, 등고선도의 중앙 부분에 동심원 형태가 나타나고 반응표면도의 경우는 봉우리가 있는 산의 형태를 띠게 된다. ‘산’일 경우는 종래의 실험법인 나머지 공정 변수들의 값을 고정시킨 후 1개의 공정 변수의 수준을 변화시켜 실험을 실시하는 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(임 등, 2008). 따라서 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도에서 보듯이 수중 플라즈마 공정을 이용한 RNO 분해의 경우 ‘올라가는 능선’ 형태를 띠고 있기 때문에 1회 다인자 방법으로 실험을 실시하는 중심합성계획법이나 Box-Behnken 법 등의 실험계획법에 의해 실험자료를 얻은 후 2차 다항모형의 최적값을 찾는 것이 타당한 것으로 사료되었다.



**Fig. 7.** Contour and response surface plots for RNO degradation: (a) Contour plot of voltage · air flow rate effect of air-plasma, (b) 3D plot of voltage · air flow rate effect of air-plasma, (c) Contour plot of voltage · initial RNO concentration effect on oxygen-plasma, (d) 3D plot of voltage · initial RNO concentration effect on oxygen-plasma.



3.4. RNO 제거율에 대한 공정 최적화

Fig. 7의 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도를 통해서 공정 변수를 변화시켰을 때 RNO 제거율에 대해 대략적인 범위를 알 수 있으나 정확한 값이나 범위를 잘 알 수 없는 단점이 있다. 특정 공정 변수의 특정 값을 입력하였을 때 단일한 최적화 값을 구하기 위해서 Design Expert의 최적화 단계의 ‘수치 최적화’를 이용하였다. 전압, 가스 공급량 및 초기 RNO 농도를 초기에 설정한 범위인 ‘범위 내’로 선택하고 반응 변수인 RNO 제거율은 ‘최대’로 선택한 뒤 ‘desirability’ d가 가장 큰 ‘1’을 나타내는 최적 조건을 찾은 결과 공기-플라즈마 공정의 경우 39개의 단일 값을 얻을 수 있었으며, 그 중 추천된 값은 전압 152.37 V, 공기 공급량 5.79 L/min, 초기 RNO 농도 25.65 mg/L에서 100%의 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나왔다. 산소-플라즈마 공정의 경우 42개의 단일 값을 얻을 수 있었고, 추천된 값은 전압 135.49 V, 산소 공급량 2.82 L/min, 초기 RNO 농도 34.94 mg/L에서 100%의 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나왔다.

설정한 응답 (RNO 제거율, 100%)을 얻을 수 있는 공정 변수의 범위를 명확하게 구하기 위해 Design Expert 프로그램에서 ‘도표 최적화’를 실시하였다. 초기 RNO 농도를 25 mg/L로 고정한 조건에서 설정 RNO 제거율로 정한 100%를 얻을 수 있는 전압과 가

스 공급량의 범위를 나타내는 ‘overlay plot’를 공기-플라즈마와 산소-플라즈마에 대해 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)와 (b) 모두 설정 RNO 처리율을 얻을 수 있는 전압과 가스 공급량 범위가 B로 표시되어 있다. Fig. 8(a)에서 보듯이 공기-플라즈마 공정의 경우 100%의 RNO 제거율을 얻을 수 있는 조건은 전압이 약 140 V 이상, 공기 공급량은 4.1 L/min 이상인 조건으로 나타났다. 산소-플라즈마 공정의 경우(Fig. 8(b)) 전압이 약 110 V, 산소 공급량은 1.6 L/min 이상인 조건으로 나타났다. 이때 다른 초기 RNO 농도값을 입력하면 ‘overlay plot’가 변하며, 변화된 설정 RNO 제거율을 그린 그림이 Fig. 8과 같이 두 영역으로 표시되어 나타난다.

‘수치 최적화’에서 구한 공기-플라즈마의 최적 조건인 152.37 V, 5.79 L/min 및 25.65 mg/L를 조건으로 추가 실험을 실시하여 실험값이 관측될 반응 값의 신뢰구간을 구하기 위하여 재현성 확인 단계인 ‘점 예측’에서 95% PI인 92.24% (95% PI low)~113.83% (95% PI high)범위에 속하면 재현성이 확인된다고 판단된다. 최적 조건에서 실험을 3회 추가 실험한 결과 공기-플라즈마 공정에서 RNO 제거율은 각각 96.7%, 98.9% 및 99.4%로 나타나 모형의 재현성이 확인되었다.

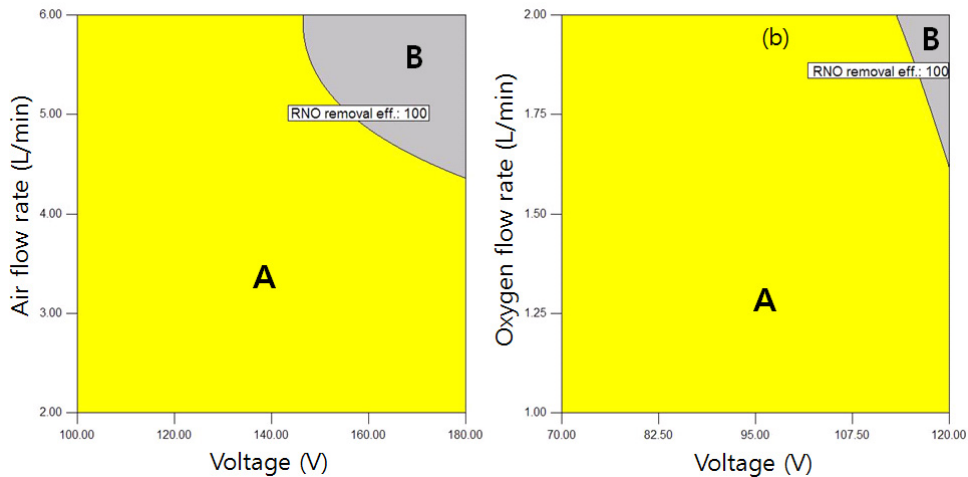


Fig. 8. Overlay plot of plots for graphical optimization(initial RNO concentration, 25 mg/L): (a) air-plasma, (b) oxygen-plasma; A, under criteria basis; B over criteria basis.

## 4. 결론

플라즈마에 공급하는 가스로 공기와 산소를 사용하여 수중 유전체장벽 플라즈마 공정에서 공정의 성능에 영향을 주는 인자인 전압, 가스 공급량 및 초기 RNO 농도에 대해 실험계획법 중 중심합성계획법을 이용하여 실험하고 반응표면분석법을 이용하여 공정 최적화에 대한 연구를 수행한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. 초기 RNO 농도 50 mg/L의 조건에서 산소-플라즈마가 공기-플라즈마 보다 낮은 초기 전압과 적은 가스 공급량으로도 RNO 분해속도가 빠르며 반응종결시간도 감소한 것으로 나타났는데, 이는 산소에서 발생하는 산화제 농도가 공기-플라즈마보다 높기 때문이라고 사료되었다.
2. 공기-플라즈마와 산소-플라즈마에 대해 도출된 모형 예측식은 모두 2차 다항식으로 표현되었다. ANOVA 분석 결과 모형이 모두 높은 유의성을 나타내었다.  $R^2$ 도 모두 0.93이상으로 나타나 모형이 다항식 적합도를 잘 만족시키는 것으로 나타났다.
3. 단일 변수의 영향을 나타내는 주효과도 분석에서 공기-플라즈마에서 RNO 제거율에 가장 많이 영향을 주는 인자는 공기 공급량으로 나타났고, 산소-플라즈마의 경우는 초기 RNO 농도인 것으로 나타났다. 유전체 내의 전기 절연을 위해 공급하는 가스의 성질에 따라 RNO 제거에 미치는 인자의 영향이 다른 것으로 나타났다.
4. 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도를 분석한 결과 1회 1인자법으로는 최적조건을 찾기 어려운 ‘올라가는 능선’ 형태를 띠고 있기 때문에 1회 다인자법으로 실험을 설계하여 실험자료를 얻어 최적값을 찾는 것이 타당하다고 사료되었다.
5. ‘수치 최적화’를 이용하여 ‘desirability’ d가 가장 큰 ‘1’을 나타내는 최적 조건을 찾은 결과 공기-플라즈마 공정의 경우는 전압 152.37 V, 공기 공급량 5.79 L/min, 초기 RNO 농도 25.65 mg/L에서 산소-플라즈마 공정의 경우 전압 135.49 V, 산소 공급량 2.82 L/min, 초기 RNO 농도 34.94 mg/L에서 100%의 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나왔다.

## 참고 문헌

- 김동석, 박영식, 2010, Boron-doped Diamond 전극을 이용한 Rhodamine B와 N,N-Dimethyl-4-nitrosoanilin의 전기화학적 분해에 반응표면분석법의 적용과 공정 최적화, 한국환경보건학회지, 36(4), 313-322.
- 박영식, 2007, 광-펜톤 산화반응을 이용한 Rhodamine B의 탈색, 한국물환경학회지, 23(2), 274-280.
- 박영식, 김동석, 2010, BDD 전극을 이용한 OH라디칼 생성과 염료 분해에 미치는 운전인자의 영향, 한국환경과학회지, 19(9), 1143-1152.
- 박영식, 우형택, 김동석, 2003, 분말 TiO<sub>2</sub>와 고정화 TiO<sub>2</sub>를 이용한 Rhodamine B의 색 제거비교, 대한환경공학회지, 25(12), 1538-1543.
- 이승훈, 2008, Minitab을 이용한 공학통계 자료분석, 이레테크, 219-222.
- 임용빈, 박성현, 안병진, 김영일, 2008, 실용적인 실험계획법, 자유아카데미, 1-15.
- 조일형, 박재홍, 김영규, 이홍근, 2003, 반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건의 최적화, 한국물환경학회지, 19(3), 257-270.
- 최재욱, 나병기, 2001, 저온 플라즈마 응용 기술, NICE, 19(5), 596-603.
- Arslan-Alaton, I., Tureli, G., Olmez-Hanci, T., 2009, Treatment of azo dye production wastewater using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology, J. of Photochem. and Photobio. A: Chem., 202, 142-153.
- Cho, I. H., Park, J. H., Kim, Y. G., Lee, H. K., 2003, Optimization of photocatalytic degradation conditions for dyeing wastewater using response surface method, J. of Kor. Soc. on Wat. Qual., 19(3), 257-270.
- Cho, I. H., Chang, S. W., Lee, S. J., 2008, Optimization and development of prediction model on the removal condition of livestock wastewater using a response surface method in the photo-Fenton oxidation process, J. of Kor. Soc. of Environ. Eng., 30(6), 642-652.
- Design-Expert<sup>®</sup> Software, 2007, Version 7.1 User's guide, 1-30.
- Ha, D. Y., Cho, S. H., 2003, Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation in the dyeing wastewater treatment efficiency, J. of Kor. Soc. of Environ. Eng., 25(9), 1123-1131.

- Hao, X., Zhou, M., Xin, Q., Lei, L., 2007, Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water, *Chemosphere*, 66, 2185-2192.
- Körbahti, B. K., 2007, Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, *J. of Hazard. Mater.*, 145, 277-286.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009, Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt and Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt, *J. of Hazard. Mater.*, 162, 455-462.
- Muthukumar, M., Sargunamani, D., Selvakumar, N., Rao, J. Venkata, 2004, Optimization of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment, *Dyes and Pig.*, 63, 127-134.
- Park, D. K., 2008, Design of experiment using Minitab, Seoul, Gijeon, 1-20.
- Robinson, J. A., Bergousnou, M. A., Cairns, W. L., Castle, G. S. P., Inculet, I. I., 2000, Breakdown of air over a water surface stressed by a perpendicular alternating electric field in the presence of a dielectric barrier, *IEEE Trans. Appl.*, 36, 68-75.
- Shi, J., Bian, W., Yin, X., 2009, Organic contaminants removal by the technique of pulsed high-voltage discharge in water, *J. of Hazard. Mater.*, 171, 924-931.
- Uhm, H. S., 2006, Atmospheric plasma and its applications, *J. of the Kor. Vacu. Soc.*, 15(2), 117-138.
- Villanueva-Rodríguez, M., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J. M., Bandala, E. R., Quiroz-Alfaro, M. A., 2009, Enhancing the electrochemical oxidation of acid-yellow 26 azo dye using boron-doped diamond electrodes by addition of ferrous ion, *J. of Hazard. Mater.*, 167(1~3), 1226-1230.
- Zhang, Y., Zheng, J., Qu, X., Chen, H., 2008, Design of a novel non-equilibrium plasma-based water treatment reactor, *Chemosphere*, 70, 1518-1524.
- Zhang, Y., Zhou, M., Hao, X., Lei, L., 2007, Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas-liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system, *Chemosphere*, 67, 702-711.