

ORIGINAL ARTICLE

실험계획법을 이용한 가스 혼합-순환식 플라즈마 공정의 최적화

김동석 · 박영식^{1)*}

대구가톨릭대학교 환경과학과, ¹⁾대구대학교 기초교육원

Optimization of Gas Mixing-circulation Plasma Process using Design of Experiments

Dong-Seog Kim, Young-Seek Park^{1)*}

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

¹⁾Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea

Abstract

The aim of our research was to apply experimental design methodology in the optimization of N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO, which is indicator of OH radical formation) degradation using gas mixing-circulation plasma process. The reaction was mathematically described as a function of four independent variables [voltage (X_1), gas flow rate (X_2), liquid flow rate (X_3) and time (X_4)] being modeled by the use of the central composite design (CCD). RNO removal efficiency was evaluated using a second-order polynomial multiple regression model. Analysis of variance (ANOVA) showed a high coefficient of determination (R^2) value of 0.9111, thus ensuring a satisfactory adjustment of the second-order polynomial multiple regression model with the experimental data. The application of response surface methodology (RSM) yielded the following regression equation, which is an empirical relationship between the RNO removal efficiency and independent variables in a coded unit: RNO removal efficiency (%) = $77.71 + 10.04X_1 + 10.72X_2 + 1.78X_3 + 17.66X_4 + 5.91X_1X_2 + 3.64X_2X_3 - 8.72X_2X_4 - 7.80X_1^2 - 6.49X_2^2 - 5.67X_4^2$. Maximum RNO removal efficiency was predicted and experimentally validated. The optimum voltage, air flow rate, liquid flow rate and time were obtained for the highest desirability at 117.99 V, 4.88 L/min, 6.27 L/min and 24.65 min, respectively. Under optimal value of process parameters, high removal (> 97 %) was obtained for RNO.

Key words : Dielectric barrier discharge, Water plasma, Central composite design (CCD), Design parameter, Response surface methodology RSM), Analysis of variance (ANOVA)

1. 서론

인구 증가, 산업구조의 다양화와 함께 산업이 고도화됨에 따라 독성과 유해성을 지닌 난분해성 물질 사용이 증가하고 이에 따라 난분해성 산업 폐수의 발생이 증가하고 있다. 난분해성 물질들이 수질, 대기 및

토양 등 모든 환경매체에 축적되고 있으며, 이로 인해 육상 및 수역의 환경매체에서 서식하고 있는 동, 식물은 물론 인간도 영향을 받고 있다(Lee와 Kim, 2010).

우리나라에서도 환경 규제기준에 오염물질 확대 적용 및 기준의 강화가 추진되고 있고 총량규제도 검토하고 있다, 새로운 규제 기준을 만족하기 위해서는

Received 8 January, 2013; Revised 21 February, 2013;

Accepted 4 April, 2013

*Corresponding author : Young-Seek Park, Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea

Phone: +82-53-850-4571

E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

새로운 환경기술의 개발이 요구되고 있다(Seon 등, 2000). 난분해성 물질 처리를 위한 화학적 처리기술의 일환으로 고급산화 공정(advanced oxidation process)이 주목을 받고 있다. 고급산화 공정은 오존, 과산화수소, UV를 조합하여 최적의 시스템을 선정하는 방법, TiO₂의 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화기술, 철염과 과산화수소를 이용하는 Fenton 산화법 등이 있으며(Kan 등, 1999; Kim과 Park, 2005; Park, 2007), 최근에는 전자빔을 폐수에 조사하거나, 전기분해 및 플라즈마 공정 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Jang 등, 2003; Park, 2008; Kim과 Park, 2011a).

이들 고급산화 공정 중에서 플라즈마 공정은 높은 에너지를 가지고 있으며 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징이 있어 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 플라즈마 종류는 전기장 인가 방식에 있어 사용되는 주파수에 따라 RF (radio frequency), MF (medium frequency) 및 microwave 플라즈마로 나뉜다. MF 혹은 RF 플라즈마를 유전체장벽 방전 플라즈마 (DBD, dielectric barrier discharge plasma)라고 부른다(Kim과 Hong, 2004). 최근 물에 전극을 투입하여 방전시켜 플라즈마를 발생시키는 수중 유전체장벽 플라즈마 공정이 연구되고 있다(Kim과 Park, 2011a). 수중 유전체장벽 플라즈마 공정은 자외선, shock wave와 같은 물리적 현상이 발생하며, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{HO}_2$, H_2O_2 및 O_3 등과 같은 다양한 반응성 물질들이 생성되어 난분해성 물질 처리 등에 이용된다(Jung 등, 2010; Wang 등, 2008).

수질오염물질 처리를 위한 수중 플라즈마 공정에 대한 국내의 연구는 시작단계에 머무르고 있는 것으로 평가된다. Lee 등(2007)이 음극성 펄스 코로나 방전에 의해 폐놀 제거 특성 등에 대해 보고하였으나 방전 시스템의 최적화가 이루어지지 못해 안정적인 방전이 이루어지지 않는 조건에 실험이 이루어졌다. 따라서 안정성과 신뢰성을 가진 방전시스템을 개발할 수 있는 기술 습득이 중요하다(Jung 등, 2010).

본 연구진은 수중 유전체장벽 플라즈마 공정의 기본연구에서 도출된 설계 자료를 가지고 플라즈마 반응기를 설계하여 성능 실험한 결과 산화제 생성율이

높고 폐놀과 같은 난분해성 물질 처리에 이용가능하다는 것을 보고하였다(Kim과 Park, 2011b; Park과 Kim, 2011b).

수중 유전체 장벽 방전 플라즈마는 플라즈마 발생 특성상 수중에서 두 전극 사이의 절연을 위해 유전체에 가스를 공급한다. 플라즈마 반응에 의해 생성된 활성화된 화학종을 포함하는 이온화된 가스 중 일부는 수중에 용해되고 일부는 대기 중으로 배출되게 된다. 오존과 같은 화학적 활성종은 수중에서 미용존된 오존이 방출될 경우 화학적 활성종의 이용효율이 낮고 오염을 막기 위하여 2차적인 처리가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 반응에 의해 발생하는 이온화 가스의 용존을 높여 반응성을 높이고 2차 처리인 배오존 처리를 방지하기 위하여 이온화 가스와 물의 혼합 및 방전수의 순환 등의 방법을 통하여 플라즈마 반응기의 성능을 개선한 가스 혼합-순환식 플라즈마 반응기를 개발하였다.

가스-혼합 순환식 플라즈마 반응기의 성능에 가장 큰 영향을 주는 운전인자인 1차 전압과 가스 공급량 액체 순환 유량 및 운전시간에 대해 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. RNO 분해 모형식 구축 및 반응표면분석법 (RSM, response surface methodology)을 이용한 2차원 등고선 분석 (contour plot)과 3D 반응 표면도 분석을 도입하여 운전 조건에 따른 산화제 생성량을 최대화 할 수 있는 공정의 최적화에 목적을 두었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

가스-혼합 순환식 플라즈마 반응기의 성능 평가를 위해 대상물질로 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)을 선택하였다. $\cdot\text{OH}$ 은 생성량을 직접적으로 측정하기 어려워 $\cdot\text{OH}$ 과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 물질의 분해를 통하여, $\cdot\text{OH}$ 의 생성 여부를 간접적으로 확인가능하다. RNO는 표백효과에 의해 육안으로 쉽게 확인이 가능하고 분석이 간편하기 때문에 $\cdot\text{OH}$ 생성 지표로 사용한다(Li 등, 2009).

실험에 사용한 플라즈마 반응기 시스템의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 가스 혼합-순환식 플라즈마 반응기 시스템은 플라즈마 반응기, 순환펌프와 혼합기로 이루어진 혼합조, 저장조, 공기 공급 펌프와 1차 전압 조절용인 슬라이닥스와 2차 고전압 인가용인 네온트랜스(15 kV, 20 kHz)로 이루어져 있다. 플라즈마 반응기는 방전 전극(내부 전극), 유전체인 석영관, 접지 전극(외부 전극) 및 산기관으로 이루어져 있다. 방전 전극(내부 전극, 지름 2 mm)은 막대 형태였으며, 접지 전극(외부 전극, 지름, 1 mm)은 스프링 형이며, 전극의 재질은 티타늄이다. 유전체는 두께가 1 mm, 내경이 7 mm인 석영관을 사용하였다. 실험에 사용한 반응기의 부피는 모두 2 L이었다. 공기 펌프에서 발생한 공기를 rotameter를 이용하여 유량을 조절한 뒤 공급하였다. 공기 펌프에 의해 공급된 공기는 유전체에 공급된 뒤 방전에 의해 이온화되어 이온화 가스가 발생하면 혼합기로 유입된다. 플라즈마 반응기 하부의 RNO 용액이 순환 펌프에 의해 혼합기로 유입되어 이온화 가스와 혼합된 후 1차 반응하고 저장조로 유입된다. 저장조의 이온화 가스는 상승하면서 저장조의 RNO 용액과 2차 반응한 후 대기 중으로 방출되고 RNO 용액은 저장조에서 플라즈마 반응기로 유입된 후 플라즈마 반응기에서 3차 반응한다.

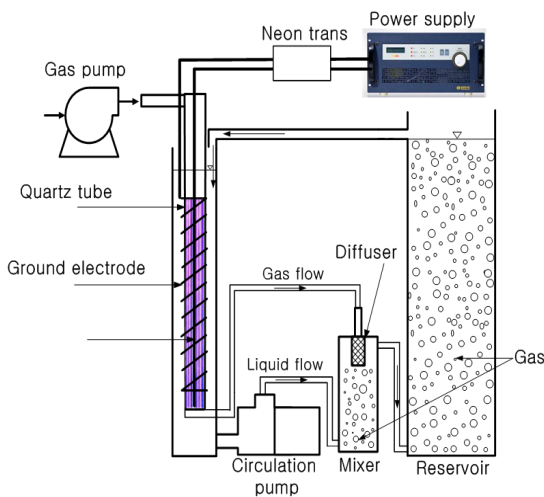


Fig. 1. Schematic diagram of a dielectric barrier discharge plasma for the water treatment.

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

반응 표면의 추정이 2차 회귀모형(2nd order regression model)으로 적절하다고 판단하는 경우 3^k 형 요인배치법, 3수준설계의 일부 실시법, 중심합성계획법(CCD, central composite design), 회전계획(rotatable design), Box-Behnken법 등이 있다. 이들 방법 중 환경 분야에는 중심합성계획법과 Box-Behnken법이 많이 이용된다(Park과 Kim, 2011a). Box-Behnken법은 인자의 수가 k 개인 경우에 3^k 형 요인배치법보다 실험점의 수가 많지 않으면서도 직교 블록(orthogonal blocking)을 만들기 용이하고, 2차 회귀방정식을 구할 수 있기 때문에 반응표면 분석에서 흔히 사용된다. 하지만 설계 인자와 같이 실험 조건 변경이 용이하지 않을 때 선정한 실험인자의 설정 범위 내에서 실험을 행하기 때문에 인자의 변경이 어려운 설계 인자 등의 최적화에 사용된다(Park, 2008; Kim과 Park, 2011b).

반면 중심합성계획법은 적은 실험 횟수로 2차 다항 모형의 회귀계수를 추정할 수 있는 효율적인 실험설계법으로 운전 범위를 벗어나는 점에서의 실험도 포함되기 때문에 실험 범위의 변경이 용이한 운전 인자 변화에 대한 최적화에 적합한 실험계획법으로 2차 모형의 제공 항들을 효율적인 추정이 가능한 것으로 알려져 있다(Park과 Kim, 2011a; Körbahti, 2007).

중심합성계획법은 중심점을 포함한 요인배치 실험점(꼭짓점)과 축점으로 이루어진다. 독립변수의 수가 k 라면 요인 실험점의 수가 2^k , 축점의 수가 $2k$ 이고, 중심점에서의 반복횟수가 (n_c)인 경우 총 실험횟수는 $2^k + 2k + n_c$ 가 된다. 중심점에서 반복횟수로 6개의 같은 실험(n_c)을 포함하여 중심합성계획법 설계에서 4개의 독립변수를 선택할 경우 총 30회의 시험이 필요하다.

본 실험에서는 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 플라즈마 설계인자 실험에 대해 행해진 기초 연구의 결과를 바탕으로 선정하였다. 1차 전압, 공기 공급유량 및 액체 순환유량 및 반응시간을 독립변수

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

Process variables	Actual values for the coded values				
	-2	-1	0	+1	+2
X ₁ , Voltage (V)	30.00	60.0	90.00	120.00	150.0
X ₂ , Gas flow rate (L/min)	0.50	2.00	3.50	5.00	6.50
X ₃ , Liquid flow rate (L/min)	1.00	3.00	5.00	7.00	9.00
X ₄ , Time (min)	3.75	10.00	17.50	25.00	32.50

(공정-특유 변수, process specific variables)로, RNO 제거율을 종속변수(response)로 설정한 후 Table 1에 나타내었다(Kim과 Park, 2011c).

실험 자료는 Design Expert 7.1.6 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_i는 독립변수, b₀는 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, R²)로 표현하였다. 적용한 모형의 중요도와 적정성을 보여주는 주요 지표로서 모형 F-값(Fisher variation ratio), 확률 값(probability value, Prob > F)과 적절한 정확도(adequate precision)를 사용하였다. 통계적 중요도는 F-테스트에 의해 검사하였다. 총 30회의 실험 자료에서 2차 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(Kim과 Park, 2010; Lim 등, 2008).

공정 최적화는 반응표면분석 단계에서 프로그램에 의해 제안된 모형을 대상으로 반응변수의 예측치(반응표면)를 최적화시키는 조건을 관심 운전영역에서

찾았다. Design Expert 소프트웨어의 ‘수치 최적화’를 통하여 각 특성에 대한 반응변수의 바람직함(desirability) d, 0 ≤ d ≤ 1을 정의하여 d를 최대로 하는 최적조건을 관심 운전영역에서 찾고 ‘그래프 최적화’를 이용하여 최적 조건 근처에서 허용한계를 만족하는 계량인자들의 실행 가능한 영역을 도출하였다. 이후 점 예측(point prediction)을 통하여 최적조건에서의 재현성을 확인하였다(Design Expert[®], 2007).

3. 결과 및 고찰

3.1. RNO 분해에 대한 모형 결과 및 잔차분석

중심합성계획법에 나타난 대로 1차 전압, 공기 공급유량 및 액체 순환유량 및 반응시간에 대해 30회의 실험 후 Design Expert 소프트웨어의 ‘Fit summary’ 기능을 이용하여 Mean, Linear, 2F1, Quadratic 및 Cubic 모형에 대해 적합한 모형을 찾은 결과 2차 다항식인 Quadratic 모형의 p 값은 0.0021로 판정기준인 0.05보다 충분히 작아서 Quadratic 모형이 추천되었다. R² 값도 0.9157로 높은 값을 나타내었다(Cho 등, 2008). RNO 분해에 대한 Quadratic 모형에 대하여 2차 모형의 항들 중에서 후방소거법(backward elimination)에 의해 유의성이 떨어지는 순수 이차항, 교호작용 항 중에서 p 값이 0.25 이상인 값을 오차 항으로 풀링하여 유의한 인자만 선택하였다(Lim 등, 2008).

가스 혼합-순환식 플라즈마 공정에서 후방소거법에 의하여 오차항에 풀링한 후 분산분석을 행하여 Table 2에 결과를 나타내었다. X₁X₃(전압·액체 순환유량), X₁X₃(전압·반응시간), X₃X₄(액체 순환유량·반응시간), 및 X₃²(액체 순환유량²)이 오차항으로 풀링되었다. 가스 혼합-순환식 플라즈마 공정의 Prob

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
Oxygen-plasma	Model	17774.99	10	1777.50	19.48	<0.0001
	Residual	1734.09	19	91.27		
	Lack of fit	1512.85	14	108.06	2.44	0.1656
	Pure error	221.24	5	44.25		
	R ² =0.9111, Adjust R ² =0.8643, Adequate precision=14.543					

> F 값이 < 0.0001로 높은 유의성을 나타내었고, 오차 항을 제외한 후의 R² 값은 각각 0.9111로 모형이 다항식 적합도(fit)를 잘 만족하는 것으로 나타났다. 회귀방정식을 검증하는 방법으로는 분산분석표에 의한 F-검정, 상관관계 R² 잔차평균제곱 외 ‘적합성결여’(lack of fit)을 사용하고 있다. ‘적합성결여’의 p값이 0.1656으로 나타나 유의성을 판정하는 기준인 0.05보다 높게 나타났다. 적합성결여 결과가 유의하지 않은 것으로 나타나 회귀 모형이 반응을 설명하는데 적합하다고 판단되었다(Park과 Kim, 2011a).

가스 혼합-순환식 플라즈마 공정에 대해 선택한 모형이 적절한지 판단하기 진단하기 위하여 진단 프로그램을 구동하여 Fig. 2(a)에 표준화 잔차의 정규확률 그림과 표준화 잔차 그림을, Fig. 2(b)에 예측값의 산점도를 나타내었다. Fig. 2(a)의 표준화 잔차의 정규확률 그림을 보면 개략적으로 직선관계를 따르고 있어 오차의 정규성을 가정할 수 있는 것으로 나타났다. Fig. 2

(b)의 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 살펴보면 ± 2.0 이내의 수평밴드 내에서 위·아래에 랜덤하게 퍼져 있는 것으로 나타나 오차가 등분산성을 만족한다고 사료되었다. 또한 선택한 모형이 적절함을 알 수 있었다.

RNO 제거에 대하여 유의한 인자만 후방소거법에 의해 설명력이 떨어지는 항들을 제거 한 후 산출한 수정 반응 모형에 대해 코드화한 변수(Table 1)는 식 (2)에, 실제 변수를 적용한 경우는 식 (3)에 나타내었다.

$$\text{RNO removal efficiency (\%)} = 77.71 + 10.04X_1 + 10.72X_2 + 1.78X_3 + 17.66X_4 + 5.91X_1X_2 + 3.64X_2X_3 - 8.72X_2X_4 - 7.80X_1^2 - 6.49X_2^2 - 5.67X_4^2 \quad (2)$$

$$\text{RNO removal efficiency (\%)} = -144.31 + 1.44\text{Voltage} + 23.00\text{Air flow rate} - 3.36\text{Liquid flow rate} + 8.59\text{Time} + 0.13\text{Voltage} \cdot \text{Air flow rate} + 1.21\text{Air flow rate} \cdot \text{Liquid flow rate} - 0.78\text{Air flow rate} \cdot \text{Time} - 8.66835 \cdot 10^{-3}\text{Voltage}^2 - 2.88\text{Air flow rate}^2 - 0.10\text{Time}^2 \quad (3)$$

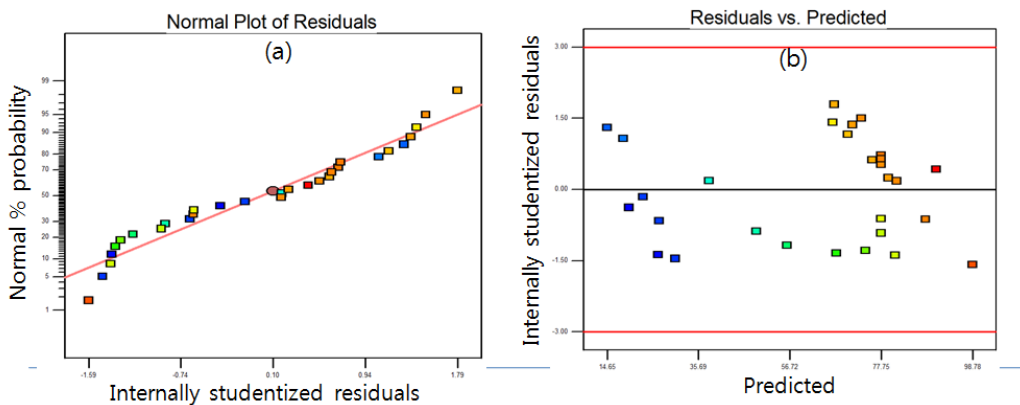


Fig. 2. Residual plot of model for error values: (a) normal probability plot of the residuals, (b) air-plasma, scatter plot of the residuals and predicted.

가스 혼합-순환식 플라즈마 공정의 공정-특유 변수에 대한 실험치와 식 (2)와 (3)을 적용한 모형에 의한 예측치를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 가스 혼합-순환식 플라즈마 공정의 RNO 제거율은 실험치와 예측치가 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

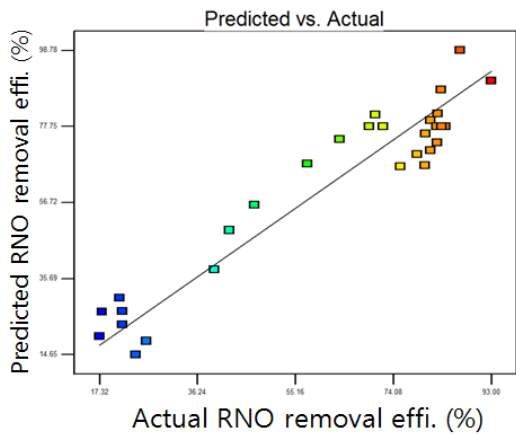


Fig. 3. The actual and predicted plot for RNO degradation.

3.2. RNO 분해에 대한 주효과도, 2차원 등고선도 및 3차원 반응표면도

공정-특유 변수들의 값을 랜덤화, 반복 및 블록화성의 원리로 중심합성계획법의 실험설계에 따른 방법으로 설계하고 1회 실험시 모든 변수들을 바꾸면서 실험하는 1회 다인자 (multi-factor at the same time) 방법으로 실험을 30회 실시하였다. 4 종류의 공정-특유 변수 중 3가지 변수는 일정한 조건[공정-특유 변수 중심점의 값 (Table 1의 code 값인 0에 해당하는 값) : 전압 90.00 V, 공기 공급유량 3.50 L/min, 액체 순환유량초기 5.00 L/min, 시간 17.50 분]에서 단일 공정-특유 변수 각각의 효과를 나타내는 주효과도를 Design Expert 프로그램 상에서 구하여 Fig. 4 (a), (b), (C)와 (d)에 나타내었다.

가스 혼합-순환식 플라즈마 공정의 경우 모든 공정-특유 변수 값의 증가에 따라 종속변수인 RNO 분해율이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 액체 순환유량의 증가에 따른 RNO 분해율은 거의 증가하지 않는 것으로 나타났다. 3.1절에 모형 항 중에서 설명력이 떨

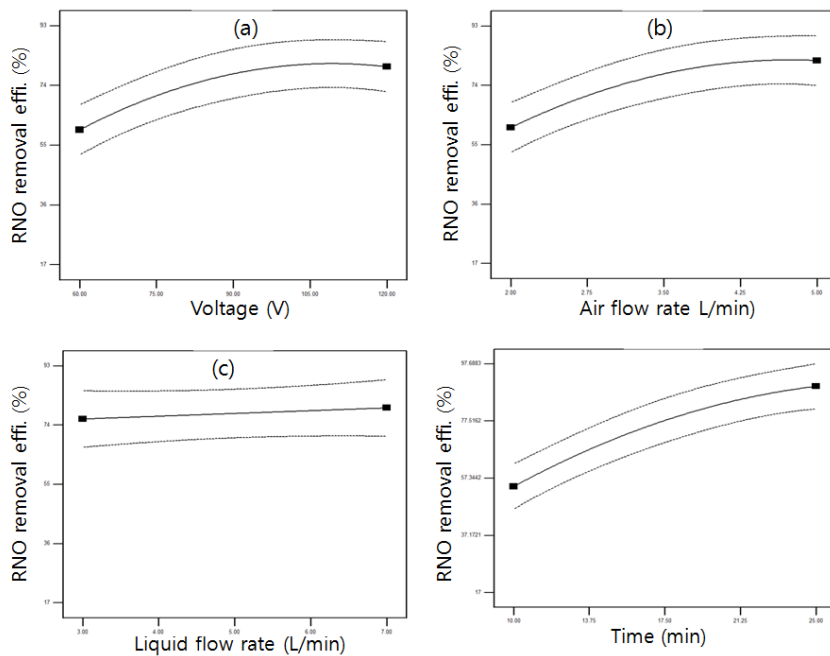


Fig. 4. Main effect plot for RNO degradation: (a) effect of voltage, (b) effect of gas flow rate, (c) effect of liquid flow rate, (d) time.

어지는 X_1X_3 (전압 · 액체 순환유량), X_1X_4 (전압 · 반응시간), X_3X_4 (액체 순환유량 · 반응시간) 및 X_3^2 (액체 순환유량²)이 오차항으로 풀링되었는데, 4개항 중 3개항이 액체 순환유량으로 나타나 액체 순환유량이 RNO 분해율에 미치는 영향이 낮은 것과 관계있는 것으로 사료되었다. 이는 액체 순환유량이 오존과 같은 이산화 가스의 용해에 큰 영향을 미치지 못하여 산화제 생성에 큰 도움을 주지 못하기 때문인 것으로 사료되었다. Kim과 Park(2011c)은 본 연구의 기본 반응기 형태를 이용한 RNO 제거에서 RNO 제거율에 가장 영향을 많이 주는 인자는 공기 공급량으로 나타났고, 공기 공급량 > 초기 RNO 농도 > 전압의 순으로 나타났다고 보고하였다. 본 연구에서는 시간의 영향이 가장 큰 것으로 나타났고, 시간 > 공기 공급유량 ≒ 전압 >> 액체 순환유량인 것으로 나타났다. 시간을 고려하지 않은 경우에도 RNO 분해에 대한 공정의 변화에 따라 인자가 나타내는 영향이 다른 것으로 나타났다.

교호작용은 특정한 인자의 수준이 변할 때까지 다른 인자가 이 수준변화에 의해 영향을 받아 유의하게 영향을 주는 것을 말한다. 식(2)와 (3)에 나타난 교호

인자인 voltage·air flow rate, air flow rate·liquid flow rate 및 air flow rate·time의 교호 효과를 분석하기 위하여 2차원 (2D) 등고선도(contour)와 3차원 (3D) 반응표면도를 구하여 공정-특유 변수와 RNO 제거율 사이의 상호관계를 평가하였다. Fig. 5 (a)와 (d)에서 보듯이 전압과 공기 공급유량이 증가함에 따라 RNO 제거율이 증가하며 최대의 RNO 분해율을 얻을 수 있는 전압과 공기 공급유량이 존재하는 것으로 나타났다. 공기 공급유량과 액체 순환유량의 교호 작용은 복잡하게 나타났다. 중간 영역의 공기 공급유량에서 액체 순환유량이 증가할수록 RNO 분해율이 증가하는 것으로 나타났다. 공기 공급유량과 시간의 경우 시간이 증가할수록 RNO 분해율이 증가하며, 같은 시간일 경우 일정한 공기 공급유량의 범위 내에서 RNO 분해율이 높아지는 것으로 나타났다. 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도는 형태에 따라 ‘최대점’, ‘최소점’, ‘안부점(saddle point)’, 및 ‘능선’ 형태로 나누어진다 (Park과 Kim, 2011b). Fig. 5 (a)와 (d)에서 보듯이 다른 두 조건이 일정한 상태(액체 순환유량, 5.00 L/min; 시간, 25.00 분)에서 전압과 공기 공급유량을 변화시

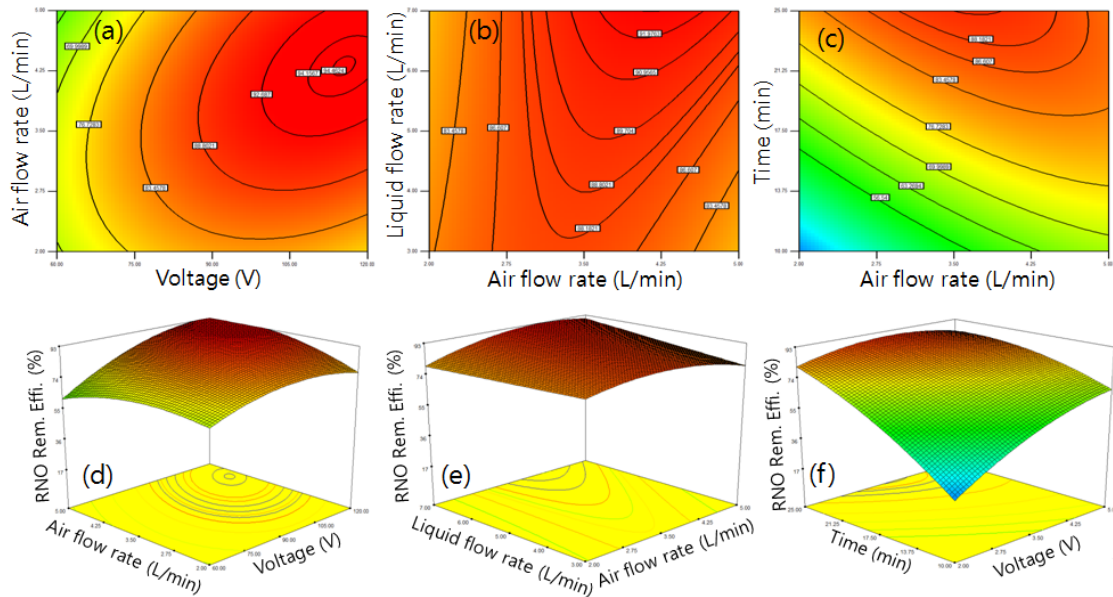


Fig. 5. Contour and response surface plots for RNO degradation: (a) Contour plot of voltage-air flow rate, (b) Contour plot of air flow rate-liquid flow rate, (c) Contour plot of air flow rate-time, (d) 3D plot of voltage-air flow rate, (e) 3D plot of air flow rate-liquid flow rate, (f) 3D plot of air flow rate-time.

킬 경우 최대의 RNO 제거율을 얻을 수 있는 정상점이 ‘최대점’ 형태로 나타났다. Fig. 5(b)와 (e)를 보면 전압을 90.00 V, 시간을 25.00 분으로 고정하고 공기 공급유량과 액체 순환유량을 변화시킨 경우 정상점은 ‘안부점’과 유사한 형태로 나타났다. 공기 공급유량을 축으로 실험범위의 양 끝 점에서 동일한 반응값이 추정되며, 공기 공급유량이 대략 3.75~4.75 L/min인 범위에서 액체 순환유량이 6.60 L/min 이상에서 최대의 RNO 분해율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. Fig. 5 (c)와 (f)는 전압을 90.00 V, 공기 순환유량을 5.00 L/min으로 고정한 조건에서 공기 공급유량과 시간의 변화에 따른 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도의 모습은 ‘능선’으로 나타났다. ‘능선’의 경우 정상점이 최대점으로 보이지만 실험영역 내에서 시간에 대해 RNO 분해율이 상승하는 상승능선일 수 있어 최적 조건에 대한 정보를 제공하지 못하고 실험영역 밖에서 확인 실험을 해볼 필요성이 있는 것으로 나타났다. 따라서 명확하게 정상점에서 최대값을 나타낼 수 있는 조건인 액체 순환유량과 시간이 일정한 조건에서 전압과 공기 공급유량을 변화시켜 최적 조건을 찾는 것이 타당한 것으로 사료되었다.

3.3. RNO 처리율에 대한 공정 최적화

최적화는 반응표면 분석 단계에서 추천된 후보 모형에 대해 반응변수의 예측값 (반응표면)을 최적화시키는 최적 조건을 운전 영역에서 찾는 것이다. 최적화는 일반적으로 ‘수치 최적화’, ‘도표 최적화’, 최적 조건에서의 재현성 확인하기 단계인 ‘점 예측’의 3가지 절차로 구성된다(Lim 등, 2008).

공정-특유 변수의 특정 값을 입력하였을 때 단일한 최적화 값을 구하기 위해서 Design Expert의 최적화 단계의 ‘수치 최적화’를 이용하였다. 전압, 공기 공급유량, 액체 순환유량 및 시간을 Table 1에 코드화한 값인 ± 1 에 해당하는 실험 범위인 ‘범위 내’로 선택하고 반응 변수인 RNO 분해율은 ‘최대’로 선택한 뒤 ‘desirability’ d가 가장 큰 ‘1’을 나타내는 최적 조건을 찾은 결과 38개의 단일 값을 얻을 수 있었으며, 그 중 추천된 값은 전압 117.99 V, 공기 공급유량 4.88 L/min, 액체 순환유량 6.27 L/min 및 시간은 24.65 분인 경우 초기 RNO 농도 50.0 mg/L에서 97.03%를 얻

을 수 있는 것으로 나왔다. 설정한 응답(RNO 분해율, 97%)을 얻을 수 있는 공정-특유 변수의 범위를 구하기 위해 ‘도표 최적화’를 실시하였다. 초기 RNO 농도가 50.0 mg/L이고 액체 순환유량이 7.00 L/min, 시간이 25.00 분인 조건에서 설정 값 이상의 RNO 제거율을 얻을 수 있는 전압과 공기 공급유량 범위를 나타내는 ‘overlay plot’를 Fig. 6에 나타내었다. 설정 값인 97%의 RNO를 제거할 수 있는 조건은 전압은 105~120.00 V, 공기 공급량은 4~5.00 L/min인 것으로 나타났다. 시간과 액체 순환유량 값을 변경하면, ‘overlay plot’가 변경되며, 변화된 설정 RNO 분해율을 그린 그림이 Fig. 6과 같이 두 영역으로 표시되어 나타난다.

최적 조건에서의 모형의 재현성을 확인하기 위하여 ‘수치 최적화’에서 구한 최적 조건인 전압 117.99 V, 공기 공급유량 4.88 L/min, 액체 순환유량 6.27 L/min 및 시간은 24.65 분에서 추가 실험을 실시하여 ‘점 예측’을 수행하여 관측될 반응값의 신뢰구간을 구한 결과 95% PI인 74.44% (95% PI low)~119.61% (95% PI high)로 나타났다. 범위에 속하면 재현성이 확인된다고 판단된다. 최적조건으로 3회 추가 실험한 결과 가스 혼합-순환식 플라즈마 공정의 RNO 제거율은 각각 94.2%, 97.3% 및 96.5%로 나타나 모형의 재현성이 확인되었다.

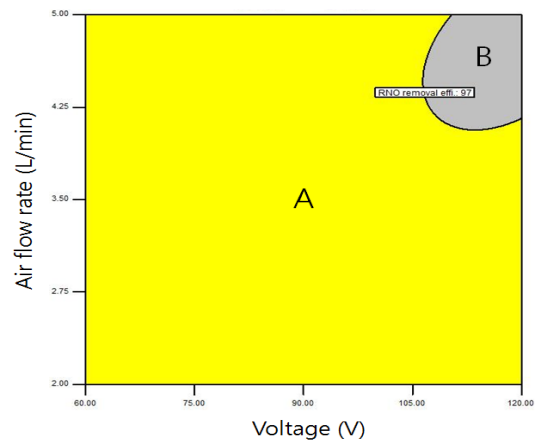


Fig. 6. Overlay plot for graphical optimization (initial liquid flow rate, 7 L/min; time, 25 min), A, under criteria basis; B over criteria basis.

4. 결론

방전 전극, 유전체 및 접지 전극으로 이루어진 수중 유전체 장벽 방전 플라즈마의 플라즈마 반응에 의해 발생하는 이산화 가스의 용존을 높여 반응기의 성능을 개선한 가스 혼합-순환식 플라즈마 반응기를 개발한 후 반응기의 성능에 영향을 주는 운전인자인 1차 전압, 가스 공급량, 액체 순환 유량 및 운전시간에 대해 OH 라디칼 생성을 확인할 수 있는 RNO 분해율을 높이기 위해 실험계획법 중 중심합성계획법을 이용하여 실험하고 반응표면분석법을 이용하여 공정 최적화에 대한 연구를 수행한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1) RNO 분해에 대해 도출된 모형 예측식은 2차 다항식으로 표현되었다. 오차항을 제외한 후 분산분석을 행한 결과 Prob > F 값이 < 0.0001로서 모형이 높은 유의성을 나타내었고, 수정 R² 값은 0.9111로 나타나 모형이 다항식 적합도(fit)를 잘 만족하는 것으로 나타났다. '적합성결여'의 p값이 0.1656으로 나타나 회귀 모형이 반응을 설명하는데 적합하다고 판단되었으며, RNO 제거에 대해 실측치와 모형식에 의한 예측치가 잘 일치하는 것으로 나타났다.

2) 4 종류의 공정-특유 변수 중 3가지 변수는 일정한 조건에서 단일 공정-특유 변수 각각의 효과를 나타내는 주효과도를 구한 결과 가스 혼합-순환식 플라즈마 공정의 경우 모든 공정-특유 변수 값의 증가에 따라 종속변수인 RNO 분해율이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 액체 순환유량의 효과는 가장 적은 것으로 나타났다. 교호작용 효과에서 전압과 공기 공급유량을 변화시킬 경우 최대의 RNO 제거율을 얻을 수 있는 정상점이 '최대점' 형태로 나타났다.

3) '수치 최적화'를 이용하여 'desirability' d가 가장 큰 최적 조건을 찾은 결과 38개의 단일 값을 얻을 수 있었으며, 그 중 추천된 값은 전압 117.99 V, 공기 공급유량 4.88 L/min, 액체 순환유량 6.27 L/min 및 시간은 24.65 분인 경우 초기 RNO 농도 50.00 mg/L에서 97.03%를 얻을 수 있는 것으로 나왔다. 모형의 재현성을 검증하기 위하여 3회 실험한 결과 가스 혼합-순환식 플라즈마 공정의 RNO 제거율은 각각 94.2%, 97.3% 및 96.5%로 나타나 95% 신뢰수준에서의 모형의 재현성이 확인되었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- 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, *Journal of Korean Society of Environmental Engineeres*, 30(6), 642-652.
- Design-Expert[®] Software, 2007, Version 7.1 User's guide, 1-30.
- Jang, J. H., Bae, J. S., Kim, B. N., Park, W. S., Kim, S. D., Won, Y. S., Han, D. H., 2003, Decomposition of aromatic VOCs in flow reactor by electron beam irradiation, *Applied Chemistry*, 7(1), 353-356.
- Jung, J. W., Moon, J. H., Park, E. O., 2010, Effects of operating parameters on phenol degradation by pulsed corona discharges in aqueous solutions, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 32(1), 1247-1254.
- Kan, E. S., Park, S. B., Koh, C. I., Kang, J. W., Lee, S. J., 1999, The characteristics of different UV Lamps to treat nonbiodegradable materials by H₂O₂/UV process, *J of Korea Solid Wastes Engineering Society*, 16(2), 197-203.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2005, Photocatalytic decolorization of dye using immobilized photocatalyst onto sponge, *Journal of Environmental Health Science*, 31(5), 415-422.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2010, 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, *Journal of Environmental Health Science*, 36(4), 313-322.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011a, A basic study of plasma reactor of dielectric barrier discharge for the water treatment, *Journal of the Environmental Sciences*,

- 20(5), 623-630.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011b, Optimization of electro-UV-ultrasonic complex process for *E. coli* disinfection using Box-Behnken experiment, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 33(3), 149-156.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011c, Optimization of air-plasma and oxygen-plasma process for water treatment using central composite design and response surface methodology, Journal of the Environmental Sciences, 20(7), 907-917.
- Kim, H. S., Hong, S. J., 2004, Low temperature/atmospheric pressure plasma surface treatment technology, Materials Yard, 17(4), 21-27.
- Körbahti, B. K., 2007, Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, Journal of Hazardous Materials, 145, 277-286.
- Lee, J. H., Park, J. H., Nam, H. U., Kim, Y. G., Park, T. J., 2000, Characteristics of refractory organic and color removal in pigment wastewater by advanced oxidation process, J of Korean Society on Water Quality, 16(1), 77-86.
- Lee, B. C., Kim, O. S., 2010, Analysis research of paper and patent on efficient and optimum treatment of recalcitrant materials, Korean Society of Water and Wastewater · Korean Society on Water Environment, 2010 Joint Fall Conference Proceeding, 333-334.
- Lee, H. D., Chung, J. W., Cho, M. H., 2007, Phenol conversion properties in aqueous solution by pulsed corona discharge, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 29(1), 40-46.
- Lee, S. H., 2008, Engineering Statistics Analysis using Minitab, Eretec, 219-222.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009, Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt, Journal of Hazardous Materials, 162, 455-462.
- Lim, Y. B., Park, S. H., Ahn, B. J., Kim Y. I., 2008, Practical design of experiments, Free Academy, 340-360.
- 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, Y. S., Kim, D. S., 2010, Effects of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B and formation of OH radical using BDD electrode, Journal of the Environmental Sciences, 19(9), 1143-1152.
- Park, D. K., 2008, Design of experiment using Minitab, Seoul, Gijeon, 1-20.
- Park, S. H., Kim J., W., 2011a, MINITAB utilizing modern design of experiments, Minyoungsa, 425-466.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2011b, Phenol treatment using water plasma reactor, The Korean Environmental Sciences Society 2011 Annual Conference, 20, 382-384.
- Park, Y. S., 2007, Decolorization of Rhodamine B by photo-Fenton oxidation, J of Korean Society on Water Quality, 23(2), 274-280.
- Park, Y. S., 2008, Decolorization of a Rhodamine B using Ru-graphite electrode, Journal of the Environmental Sciences, 17(5), 547-553.
- Park, Y. S., U, H. T., Kim, D. S., 2003, Comparison of color removal of Rhodamine B using powder and immobilized TiO₂, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 25(12), 1538-1543.
- Seon, Y. H., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y., 2000, A continuous wet oxidation process for treating refractive wastes with hydrogen peroxide, J of Korean Society on Water Quality, 16(5), 661-670.
- Wang, H., Li, J., Quan, X., Wu, Y., 2008, Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO₂ photocatalysis, Appl. Cat. B: Environ., 83, 72-77.