

ORIGINAL ARTICLE

혼합물 실험계획법을 이용한 OH라디칼 최적 생성을 위한 삼성분 전극의 비율 선정

박영식*

대구대학교 자유전공학부

Using Design of Mixture Experiments to Select the Ratio of a Three-Component Electrode for Optimal Generation of Hydroxyl Radicals

Young-Seek Park*

Division of Liberal Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea

Abstract

The conventional development of multi-component electrodes is based on the researcher's experience and is based on trial and error. Therefore, there is a need for a scientific method to reduce the time and economic losses thereof and systematize the mixing of electrode components. In this study, we use design of mixture experiments (DOME)- in particular a simplex lattice design with Design Expert[®] program- to attempt to find an optimum mixing ratio for a three-component electrode for the high RNO degradation; RNO is an indicator of OH radical formation. The experiment included 12 experimental points with 2 center replicates for 3 different independent variables (with the molar ratio of Ru, Ti, Ir). As the Prob > F value of the 'Quadratic' model is 0.0026, the secondary model was found to be suitable. Applying the molar ratio of the electrode components to the corrected response model results is an RNO removal efficiency (%) = $59.89 \times [\text{Ru}] + 9.78 \times [\text{Ti}] + 67.03 \times [\text{Ir}] + 66.38 \times [\text{Ru}] \times [\text{Ir}] + 132.86 \times [\text{Ti}] \times [\text{Ir}]$. The R^2 value of the equation is 0.9374 after the error term is excluded. The optimized formulation of the ternary electrode for an high RNO degradation was acquired when the molar ratio of Ru 0.100, Ti 0.200, Ir 0.700 (desirability d value, 1).

Key words : DOME (design of mixture experiments), Ternary electrode, Simplex screening design, Hydroxyl radical, Ru, Ti, Ir

1. 서론

난분해성 물질을 처리하기 위한 공정 중에서 고급산화공정(AOPs, Advanced Oxidation Processes)이 많이 연구되고 있다. 고급산화공정 중 전기화학적 원리를 이용한 수처리 공정은 운전 온도가 낮고, Fenton 공정과 같

은 시약의 투입이 필요 없고, 전극이 장착된 셀과 전원공급 장치 등으로 이루어져 있어 공정이 간단한 장점이 있다(Saylora et al., 2018).

전극을 이용하는 전기화학적 공정 중 철이나 알루미늄 등 전극 자체가 용해되어 이온이 용출되는 용해성 전극을 이용하는 공정은 수중에서 현탁, 용존 및 콜로이드성

Received 13 April, 2020; Revised 8 June, 2020;

Accepted 10 June, 2020

*Corresponding author: Young-Seek Park, Division of Liberal Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, 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.

물질로 수산화물을 형성하여 수중 오염물질과의 응집, 흡착 작용에 의해 수중의 부유물질을 제거하는 전기부상, 전기응집 공정 등이 있다(Baierle et al., 2015). 촉매성 산화물 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)이나 BDD (Boron Doping Diamond) 전극과 같은 불용성 전극을 이용하는 공정은 OH 라디칼이나 오존, 과산화수소 등과 같은 산화물질을 생성하여 오염물질을 산화시키는 전기분해 공정에 이용된다(Enache et al., 2009).

최근 연구자들이 난분해성 물질의 처리성을 높이기 위하여 다양한 종류의 전극을 사용하여 난분해성 물질의 산화를 증진시키는 방법에 대해 연구를 진행하고 있다(Karaçali et al., 2019). 불용성 전극 중에서 BDD 전극은 가격이 비싸고 오염물질 제거성능이 DSA 전극보다 낮은 것으로 나타나(Yoo and Kim, 2011), 최근 연구는 여러 가지 성분을 첨가할 수 있는 DSA 전극에 대한 개발에 집중되고 있다. DSA 전극은 주로 Ti와 같은 바탕 금속 위에 여러 가지 금속 산화물(RuO_2 , IrO_2 , SnO_2 , PbO_2 등)를 열적 퇴적(Thermal deposition)시켜 제조한다(Vincent et al., 1998). DSA 전극 중에서 금속 티타늄 판에 백금을 도금한 Pt/Ti 전극이 가장 먼저 산업화되어 차아염소산나트륨을 생성하는 소독기나, 물로 소독하는 가정용 이온수기 등의 제품에 가장 많이 사용되고 있다. 이후 Pt 단일 성분 외에도 Ir이나 Ru 등의 단일 성분을 이용한 1성분계 전극이 개발되었다. 1성분계 전극의 경우 각 성분이 가지는 고유의 장점과 단점이 있으므로 단점을 극복하거나 장점을 극대화하기 위하여 2 성분 이상의 물질을 혼합하여 2, 3 성분계 물질이 혼합된 전극이 개발되고 있다(Kim and Park, 2009a, b; Zhenwei and Huimin, 2012; Park, 2015; Krstić and Pešovski, 2019).

그러나 2, 3성분계 전극, 특히 3성분계 전극의 개발을 위한 각 성분의 몰 혼합비는 수십 가지 이상이 존재하고 성분의 비율은 연구자들의 경험을 바탕으로 시행오차 방식에 의해서 이루어지고 있어 시간적, 경제적 손실을 줄이고 전극 성분 혼합을 체계화할 수 있는 과학적인 방법이 필요하다(Krstić and Pešovski, 2019).

새로운 전극을 개발하기 위하여 다양한 전극 성분 중에서 염소발생 과전압이 낮고 산소발생 과전압을 조절할 수 있다는 장점이 있어 오염물질 제거 성능이 우수하지만 수명이 짧은 것으로 알려진 Ru (Kim et al., 2002;

Lee, 2005), 성분 중에서 수명이 길고, 염소나 산소의 생산에 많이 사용되고 있는 Ir (Kim et al., 2002), 전극의 바탕 금속으로 사용되고 전극 산화물의 안정제나 조절제로 사용하는 Ti (Kim and Shin, 2001)을 3성분계 전극 성분으로 선정하였다. 본 연구는 유기물 분해율이 높고 수명이 긴 3성분계 전극 제조를 위한 각 성분의 최적 성분비율을 결정하기 위하여 혼합물의 구성 성분을 결합하여 실험을 수행하는 혼합물 실험계획법(DOME, Design of mixture experiments) 중 인자의 수가 많다고 판단될 때 중요한 인자만을 선별하고 싶은 경우에 사용하도록 계획한 실험계획법인 심플렉스 선별계획법을 이용하여 Ru, Ti, Ir 3성분으로 이루어진 전극의 최적 비율을 선정하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 혼합물 실험계획

혼합물 실험계획은 반응표면분석법의 특별한 경우로 연구 대상이 여러 성분들로 구성되는 실험이다. 혼합물 실험의 목적은 성분과 반응변수 간의 적합한 모형을 적절한 실험계획에 의해 추정하고, 반응을 최소화 또는 최대화하는 최적 혼합비율을 찾는 데 있다(Lee, 2008; Park and Kim, 2011).

q 개의 성분 혼합물에 있어서 X_i 를 i 번째 성분의 혼합비율이라고 하면, 혼합비율은 다음과 같은 관계식을 만족해야 하므로

$$X_1 + X_2 + \dots + X_q = 1, X_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, q \quad (1)$$

기하학에서 q 차원인 공간에서 $q-1$ 차원 초평면(Hyperplane)을 심플렉스(Simplex)라고 부르는데, 혼합물의 실험 공간은 $q-1$ 차원 심플렉스 공간이 된다. 혼합물 실험계획법은 실험점을 심플렉스의 어떤 점에 배치하는가에 따라 심플렉스 선별계획법(Simplex screening design), 심플렉스 격자배열법(Simplex lattice design)과 심플렉스 중심배열법(Simplex centroids design), Lambrakis design 등이 있다. 격자 배열법은 심플렉스의 모든 영역에 실험점을 균일하게 배치하는 방법이며, 중심배열법은 격자배열법을 보완하여 만든 것으로 실험점은 모두 $2k-1$ 개이며, 꼭지점을 제외한 모든 변, 면

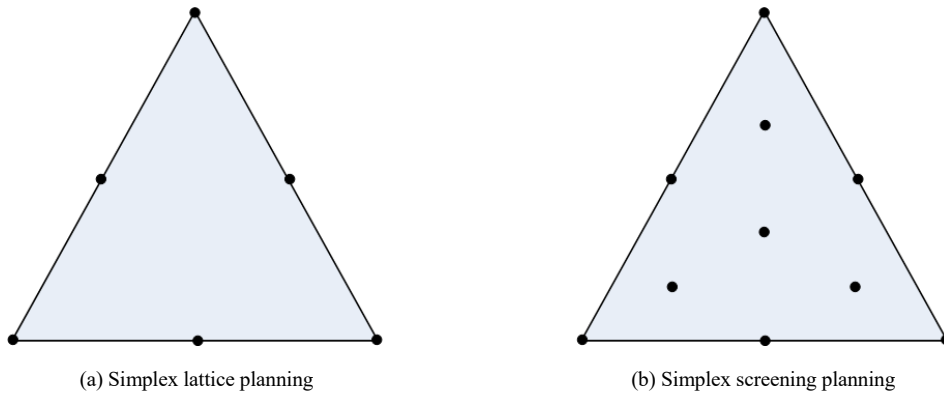


Fig. 1. Simplex lattice and simplex screening design in case of 3 component.

Table 1. Experimental points and RNO degradation with Ru, Ti, Ir 3 component electrode

Run No.	Ru mol fraction	Ti mol fraction	Ir mol fraction	RNO removal efficiency(%)
1	0	1	0	3.77
2	1	0	0	59.96
3	1	0	0	63.38
4	0	0	1	71.35
5	0.167	0.167	0.667	59.81
6	0	0.5	0.5	74.52
7	0.167	0.667	0.167	72.69
8	0.667	0.167	0.167	58.24
9	0.5	0.5	0	53.54
10	0	1	0	12.88
11	0.5	0	0.5	64.15
12	0.333	0.333	0.333	65.3

등에서 실험이 이루어진다. 선별계획법은 인자의 수가 많다고 판단될 때 중요한 인자만을 선별하고 싶은 경우에 사용하도록 계획한 실험계획법으로 실험점은 $3k+1$ 로 이루어져 있다(Kim and Park, 2005; Park and Kim, 2011; Park and Kim, 2014).

2.1.1. RNO 분해에 대한 3성분 실험계획

Fig. 1에 성분의 수가 3인 경우의 단순 심플렉스 격자 계획과 심플렉스 선별계획을 나타내었다. Fig. 1(a)는 단순 심플렉스 격자계획으로 3성분이고 차수가 2차인 경우의 그림이며, 2차 모형까지 추정이 가능하지만 모형적합도의 검정이 불가능하다. Fig. 1(b)는 3성분이고 차수가

3차인 심플렉스 선별계획에 대한 그림으로 특수 3차 모형까지 추정이 가능하며, 모형적합도의 검정이 가능하다(Lee, 2008). Ru, Ti, Ir 3성분으로 전극을 제조할 때 단순 심플렉스 격자계획을 적용할 경우 실험점은 Fig. 1(a)에서 보듯이 한 성분의 비율이 100%이고 다른 성분이 들어 있지 않은 꼭지점[(Table 1의 run 1, 2, 4), (3, 10은 반복)]과 두 꼭지점을 연결한 변에 위치한 실험점(Table 1의 run 6, 9, 11)은 두 가지의 성분이 섞여 있는 혼합물로 구성되어 있어 세 성분이 모두 혼합된 실험점이 존재하지 않아 모든 성분이 들어 있는 실험점이 없는 단점이 존재한다. 따라서 모든 성분이 혼합되어 있는 내부점이

필요하다. 단순 심플렉스 격자계획의 실험점(꼭지점 및 세 번에 위치한 실험점)에 내부점(Table 1의 run 5, 7, 8)과 중앙점(Table 1의 run 12)을 추가한 Fig. 1(b)와 같은 심플렉스 선별계획을 이용하여 10회의 실험점을 구성하고 반복 실험점을 2회(run 3, 10) 추가하여 총 12회의 실험점을 구성하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 반응 변수로 실험에서 측정된 RNO 분해율(%)을 입력하였다 (Design-Expert®, 2007; Lee, 2008). Table 1의 실험점 1(Run No. 1)은 Ti 성분만 100% 존재하며, 총 몰수는 1.67 mM(몰 분율, 1), 실험점 6은 Ti와 Ir 분율이 각각 0.5이며 각 성분의 몰 수는 각각 0.835 mM이다.

2.1.2. 전극 제조

두께가 1 mm, 30 x 50 mm 크기의 메시형 Ti 판을 아세톤 용액이 들어 있는 초음파 세척기에 투입하고 30분 동안 세척하여 기름 성분을 제거하였다. Ti 판을 에탄올로 5분간 초음파 세척한 후, 3차 증류수로 5분간 초음파 세척하고 상온에서 건조하였다. 염산과 황산을 1:1 혼합한 산 6 M 용액에 Ti 판을 투입한 후 50~60°C에서 1시간 에칭하여 잔류 그리트 제거와 표면의 활성화를 실시하고, 3차 증류수로 5분간 초음파 세척하고 건조하였다. RuCl₃ hydrate, Titanium(4) tetrabutoxide (Ti[O(H)₂₃XH₃₄]) 및 IrCl₃ hydrate를 Ru, Ti, Ir mol비를 기준으로 무게를 재고 10% 농염산(35%)과 부탄올이 1:1로 혼합된 용액 50 mL에 넣고 교반기로 48시간 혼합하였다. 용액을 건조된 Ti 판에 붓으로 도포하고 80°C로 유지되는 건조기에서 5분 동안 건조시켜 용매를 증발시킨 뒤, 350°C로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 10회 반복하고 최종적으로 500°C로 유지되는 전기로에서 1시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다(Park, 2016). 각 성분 분율의 합은 1.67 mM을 나타낸다.

2.1.3. 전기분해 반응기 및 실험

RNO 분해실험에 사용할 반응기는 아크릴을 이용하여 회분식으로 제작하였다. 30 x 50 mm의 메시형 전극을 반응 부피가 2 L인 반응기에 투입하여 실험하였다. 양극은 제조한 Ru-Ti-Ir 전극을 사용하고 음극은 티타늄 전극을 사용하여 실험하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였으며, 전해질인 NaCl은 1 g/L의 농도로 투

입하였고, 전극에 인가하는 전류는 1.4 A이었다.

2.2. 분석 및 측정방법

·OH과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 표백효과로 ·OH의 생성을 간접적으로 확인할 수 있다. 즉, RNO 분해율이 높으면 ·OH과 같은 산화제가 많이 생성된다는 것을 의미한다(Li et al., 2009).

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합물 반응표면분석

심플렉스 선별계획을 이용하여 총 12회의 실험점을 구성한 후 실험점에 따른 전극 비율에 따라 전극을 제조하고 실험에서 측정된 RNO 분해율(%)을 Table 1에 나타내었다. 혼합물 반응표면분석을 위하여 실험을 실시한 후 설계 분석에서 'Fit summary'를 수행한 결과 2차 모형인 'Quadratic' 모형을 추천하였다. 'Quadratic' 모형의 Prob > F 값이 0.0026으로 나타나 기준값(0.05)에 비해 작으므로 2차 모형이 적절하다고 나타내고 있다. 출력 결과도 'Suggested'로 적절한 모형으로 추천되었다.

다음 단계로 'f(x) Modle'을 클릭하고 'Mixer order'에서 'Quadratic'을 선택하였다. 모형을 구성하고 있는 항 중에서 설명력이 떨어지는 p 값이 0.25 이상인 이차항이나 교호작용의 항들을 후방 소거법(Backward elimination)으로 오차항으로 풀링하기 위하여 'Backward'를 선택하고 'Alpha'에는 기준값으로 0.25를 선택하였다. 이후 분산분석(ANOVA, Analysis of variance)를 실시하였다. Table 2에 나타내었듯이 후방 소거 결과 이차항인 AC항과 ABC항의 p 값이 각각 기준으로 정한 값인 0.25를 넘어 제거하였으며 의미가 있는 AB항과 BC항은 모형에 포함되었다(Lim et al, 2008).

다음 단계로 'Diagnostics'를 실시하여 선택된 모형의 적절성을 진단하였다. Fig. 2에 나타난 표준화잔차의 정규확률 그림을 보면 개략적으로 직선모형을 따르고 있어 오차의 정규성을 가정할 수 있다. (b)의 표준화잔차와 예측값의 산점도를 살펴보면 ± 2 이내의 수평밴드 내에서

Table 2. ANOVA results of the mixture special cubic model for RNO degradation

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob > F	
Model	5215.17	4	1303.79	42.21	<0.0001	
Linear Mixture	3830.45	2	1915.22	62.01	<0.0001	Significant
AB	280.22	1	280.22	9.07	0.0196	
BC	995.4	1	995.34	32.22	0.0008	
Residual	216.21	7	30.89			
Lack of fit	268.87	5	33.77	1.43	0.4609	Not significant
Pure error	47.34	2	23.67			
R ² = 0.9602, Adjust R ² =0.9374						
Adequate precision	17.596					

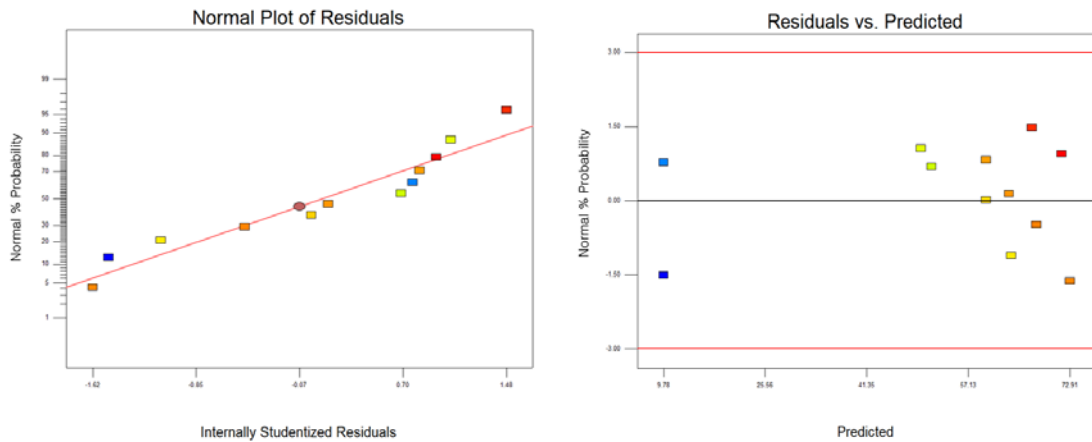


Fig. 2. Residual plot of model for error values: (a) Normal probability plot of the residuals, (b) Scatter plot of the residuals and predicted.

랜덤하게 퍼져 있어 오차가 등분산성을 만족하면서 선택된 모형이 적절한 것으로 판단되었다.

RNO 분해에 대해 분산분석을 실시한 후 설명력이 없는 항을 오차항에 풀링하고 산출한 수정 반응 모형에 대해 실제 변수인 전극 성분의 몰 비율을 적용한 모델링 결과를 식 (1)에 나타내었다. 원 모형의 R² 값과 오차항을 제외한 후의 R² 값은 각각 0.9602와 0.9374로 식 (1)의 회귀적합 결과는 충분한 설명력을 갖는 것으로 판단된다.

$$\begin{aligned}
 \text{RNO 분해율(\%)} &= 59.89 \times [\text{Ru}] + 9.78 \times [\text{Ti}] \\
 &+ 67.03 \times [\text{Ir}] + 66.38 \times [\text{Ru}] \times [\text{Ir}] \\
 &+ 132.86 \times [\text{Ti}] \times [\text{Ir}]
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

RNO 제거에 대한 3성분 혼합 전극에 대한 모형의 Prob > F 값이 <0.0001로 기준인 0.05보다 훨씬 낮게 나타나 유의성이 높게 나타났다(Park et al., 2010). 회귀 방정식을 검정하기 위해 ‘적합성결여’(Lack of fit) p값을 구한 결과 0.4609으로 나타나 유의성 판정기준인 0.05보다 높게 나타나 회귀 모형이 적절한 것으로 판단되었다(Park and Kim, 2011). ‘Adequate precision’은 신호대 잡음비율(The signal to noise ratio)을 나타내며, 4 이상이면 바람직한 것으로 판정하는데, 14.662로 나타났다(Lim et al., 2008).

Fig. 3에 실제 측정된 RNO 분해율과 식(1)을 이용하여 예측한 RNO 분해율을 나타내었다. 중간의 실측값과

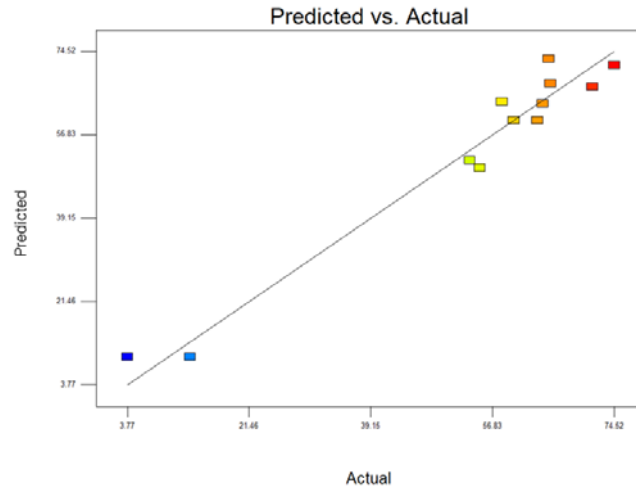


Fig. 3. Actual and predicted RNO removal efficiency with equation (1).

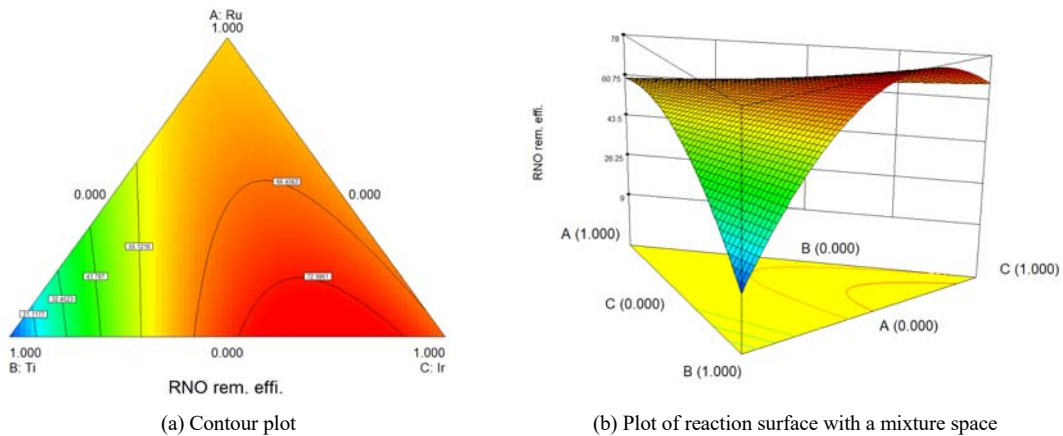


Fig. 4. Contour and response surface plots for RNO degradation.

예측값이 일치하는 선 중심선에서 크게 벗어나는 점들이 존재하지 않아 비교적 실측치와 예측치가 잘 일치하는 것으로 판단되었다.

Fig. 4(a)에 혼합물 실험공간인 2차원 심플렉스 공간에서의 등고선 그림을 그렸다. 등고선 모양은 올라가는 능선 형태로 나타났으며, RNO 분해율이 최대가 되는 지점은 오른쪽 하단의 붉은 색 영역인 것으로 나타났다. Fig. 4(b)에 혼합물 실험공간에서 3차원의 반응표면 그림을 나타내었다. 반응표면 그림도 올라가는 능선 모양으로 나타났다.

3.2. 공정 최적화

유기물 분해성능이 우수한 3성분 전극을 개발하기 위하여 각 성분의 최적 혼합비율이 필요하다. 3성분의 최적 혼합비율을 결정하기 위하여 ‘Optimization’에서 Ru, Ti, Ir 전극 성분의 비율의 범위를 설정하였다. 각 성분의 비율은 100%를 넘을 수 없으므로 ‘In range’로 선택하고, 반응변수인 RNO 분해율이 최대가 목표이므로 RNO 분해율을 ‘Maximize’로 선택하였다.

반응변수 RBO 분해율에 대한 ‘Desirability’ d의 ‘Weight’ 칸을 ‘Default’ 값인 1로 선택하였다.

‘Desirability’ d를 크게 하는 최적조건을 찾기 위해 ‘Solutions’를 실행하여 21개의 d 값을 얻었다. d 값이 1인 것은 20개로 나타났으며, 최적의 값으로 선택된 값은 Ru 0.100, Ti 0.200, Ir 0.700(d 값, 1)이었고, 얻을 수 있는 최대 RNO 분해율은 74.79%인 것으로 나타났다.

‘Graphic optimization’을 수행하여 ‘Criteria’에서 하위 한계를 실험값에서 가장 낮은 값인 3.77 mg/L로, 상위 한계를 가장 높은 값인 74.52 mg/L (Table 1)으로 하여 그래프 최적화를 실시하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 오른쪽 하부의 회색 영역이 74.52% 이상의 RNO 분해율을 얻을 수 있는 각 성분의 혼합비 영역이며, ‘Graphic optimization’에 의해 시각적으로 확인하였다. 또한 회색 영역에서 특정 지점을 선택하면 각 성분의 비율과 3성분을 혼합하였을 때 얻을 수 있는 RNO 분해율을 얻을 수 있다. X₁(Ru) 0.101, X₂(Ti) 0.200, X₃(Ir) 0.699로 선택하였을 때 그림의 사각형을 보면 얻을 수 있는 RNO 분해율이 74.767%라는 것을 알 수 있다.

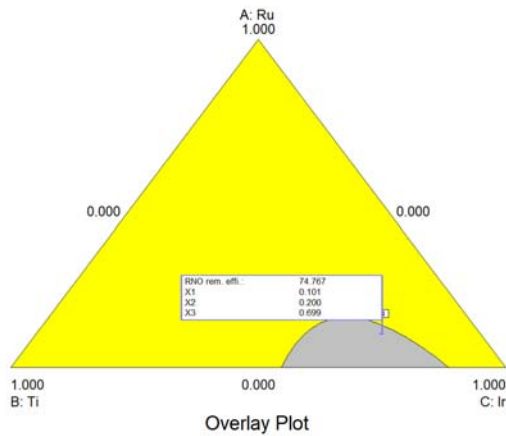


Fig. 5. Experimental areas of over RNO degradation of 74% in the mixture experimental space.

수치 최적화에서 얻은 최적 조건인 Ru = 0.100, Ti = 0.200, Ir = 0.700인 조건에서 추가 실험을 실시하여 RNO 분해율이 95% PI low 값인 59.88%와 95% PI high 값인 89.71% 사이에 속하면 재현성이 있다고 판정된다. 최적 조건의 혼합비율로 2차, 3차 제조한 전극으로 RNO 분해율을 측정한 결과 각각 73.5%와 74.5%로 나타나 재현성이 있는 것으로 나타났다.

4. 결론

유기물 분해율이 우수한 3성분계 전극을 제조하기 위하여 혼합물 실험계획법 중 인자의 수가 많다고 판단될 때 중요한 인자만을 선별하고 싶은 경우에 사용할 수 있는 심플렉스 선별계획을 이용하여 ·OH 생성지표인 RNO 분해율이 우수한 Ru, Ti, Ir로 구성된 3성분계 전극의 최적 혼합비 비율에 대해 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 12개의 실험점에서 실험을 실시하고 혼합물 설계 분석을 수행한 결과 2차 모형인 ‘Quadratic’ 모형을 추천하였다. ‘Quadratic’ 모형의 Prob > F 값이 0.0026으로 나타나 기준값(0.05)에 비해 작으므로 2차 모형이 적절하다고 나타내고 있다.
- 2) RNO 분해에 대해 분산분석을 실시한 후 설명력이 없는 항을 오차항에 풀링하고 산출한 수정 반응 모형에 대해 전극 성분의 몰 비율을 적용한 모델링 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{RNO 분해율(\%)} = & 59.89 \times [\text{Ru}] + 9.78 \times [\text{Ti}] \\ & + 67.03 \times [\text{Ir}] + 66.38 \times [\text{Ru}] \times [\text{Ir}] \\ & + 132.86 \times [\text{Ti}] \times [\text{Ir}] \end{aligned}$$

오차항을 제외한 후의 식의 R² 값은 0.9374로 회귀적합 결과는 충분한 설명력을 가지며, ‘적합성결여’(Lack of fit) p값을 구한 결과 0.4609으로 나타나 유의성 판정 기준인 0.05보다 높게 나타나 회귀모형이 적절한 것으로 판단되었다.

- 3) 수치 최적화’를 이용하여 반응변수 RBO 분해율에 대한 ‘Desirability’ d를 크게 하는 최적조건을 찾은 결과 d 값이 1인 것은 20개로 나타났으며, 최적의 값으로 선택된 값은 Ru 0.100, Ti 0.200, Ir 0.700(d 값, 1)이었고, 얻을 수 있는 최대 RNO 분해율은 74.79%인 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2019년도 대구대학교 연구년 결과물로 제출되었습니다.

REFEENCNES

- Design-Expert[®] Software, 2007, Version 7.1 User's guide, 1-30.
- Enache, T. A., Chiorcea-Paquim, A. M., Fatibello-Filho, O., Oliveira-Brett, A. M., 2009, Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode, *Electro. Commun.*, 11, 1342-1345.
- Karaçali, A., Muñoz-Morales, M., Kalkan, S., Körbahti, B. K., Saez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., 2019, A Comparison of the electrolysis of soil washing wastes with active and non-active electrodes, *Chemosphere*, 225, 19-26.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2009a, A Study on the preparation of the Dimensionally Stable Anode (DSA) with high generation rate of oxidants(1), *J. Environ. Sci.*, 18, 49-60.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2009b, A Study on the preparation of the Dimensionally Stable Anode (DSA) with high generation rate of oxidants(2), *J. Environ. Sci.*, 18, 61-72.
- Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H., Jung, B. I., 2002, Study on the material and organic destruction characteristics of high temperature-sintered catalytic oxide electrode, *Appl. Chem. Eng.*, 13, 285-290.
- Kim, K. W., Shin, K. H., 2001, Method for manufacturing active oxide electrode for water treatment, Korea Patent, 10-0025377.
- Kim, S. J., Park, J. I., 2005, An Optimum design of secondary battery using design of experiments with mixture, *IE Interfaces*, 18, 402-411.
- Krstić, V., Pešovski, B., 2019, Reviews the research on some Dimensionally Stable Anodes (DSA) based on titanium, *Hydrometallurgy*, 185, 71-75.
- Lee, K. H., 2005, Composite oxide electrode using rare earth metal and its manufacturing method, Korea Patent, 10-0523591.
- Lee, S. H., 2008, Engineers statistical data analysis using Minitab, 1st ed., Iretech., Kyunggido, 779-801.
- 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, *J. Hazard. Mat.*, 162, 455-462.
- Lim, Y. B., Park, S. H., Ahn, B. J., Kim, Y. I., 2008, 1st ed., Practical experimental design-design expert 7 & Minitap application, Free Academy, Kyunggido, 385-395.
- Park, S. H., Kim, J. U., 2011, Modern design of experiments using MINITAB, 2nd ed., Min-Young Sa, Seoul, 480-491.
- Park, Y. S., 2016, Selection of optimum ratio of 3 components(Ir-Sn-Sb) electrode using design of mixture experiments, *J. Environ. Sci.*, 25, 737-744.
- Park, Y. S., Lee, K. S., Park, Y. S., Kim, D. S., 2014, Discussion of optimal component ratio of Ir-Sn-Sb electrode by experimental design method of mixture, *Proceedings of the Kor. Environ. Sci. Soc. Conf.*, 23, 383-385.
- Saylor, G. L., Zhao, C., Kupferlea, M. J., 2018, Synergistic enhancement of oxidative degradation of atrazine using combined electrolysis and ozonation, *J. Wat. Proc. Eng.*, 21, 154-162.
- Vincent, E., Morallon, E., Quijada, C., Vazquez, J. L., 1998, Characterization and stability of doped SnO₂ anode, *J. Appl. Electrochem.*, 28, 607-612.
- Yoo, Y. E., Kim, D. S., 2011, Comparison of dye removal performance and oxidants formation of insoluble electrode, *J. Environ. Sci.*, 20, 273-284.

• Professor. Young-Seek Park
Division of Liberal Studies, Daegu University
ysparkk@daegu.ac.kr