

실험계획법 중 Box-Behnken(박스-벤켄)법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화

조일형 · 이내현* · 장순용** · 안상우*** · 윤영한*** · 조경덕†

서울대학교 보건대학원 환경보건학과 · *(주) 전략 환경사업부 · **경기대학교 환경공학과 · ***한국건설기술연구소 국토환경연구부

(2006년 8월 16일 접수, 2006년 9월 11일 채택)

Analysis of Characteristics and Optimization of Photo-degradation condition of Reactive Orange 16 Using a Box-Behnken Method

Il-Hyoung Cho · Nae-Hyun Lee* · Soon-Woong Chang** · Sang-Woo An*** · Young Han Yonn*** · Kyung-Duk Zoh†

Institute of Health and Environment, and School of Public Health, Seoul National University

**Department of Environmental Division, Strategy Engineering Corporation*

***Department of Environmental Engineering, Gyeonggi University*

****Environment Research Department, Korea Institute of Construction Technology*

ABSTRACT : The aim of our research was to apply experimental design methodology in the optimization of photocatalytic degradation of azo dye(Reactive orange 16). The reactions were mathematically described as a function of parameters amount of $TiO_2(x_1)$, and dye concentration(x_2) being modeled by the use of the Box-Behnken method. The results show that the responses of color removal(%) (Y_1) in photocatalysis of dyes were significantly affected by the synergistic effect of linear term of $TiO_2(x_1)$ and dye concentration(x_2). Significant factors and synergistic effects for the COD_{Cr} removal(%) (Y_2) were the linear term of $TiO_2(x_1)$ and dye concentration(x_2). However, the quadratic term of $TiO_2(x_1^2)$ and dye concentration(x_2^2) had an antagonistic effect on Y_1 and Y_2 responses. Canonical analysis indicates that the stationary point was a saddle point for Y_1 and Y_2 , respectively. The estimated ridge of maximum responses and optimal conditions for Y_1 : (X_1, X_2)=(1.11 g/L, 51.2 mg/L) and Y_2 : (X_1, X_2)=(1.42 g/L, 72.83 mg/L) using canonical analysis was 93% and 73%, respectively.

Key Words : Optimization, Azo Dye, Reactive Orange 16, Box-Behnken Method, Color, COD_{Cr} , $TiO_2(x_1)$, dye concentration(x_2)

요약 : TiO_2/UV system에서 azo dye 중 반응성 염료의 광촉매 산화분해에 대한 연구를 수행하였다. 광촉매 산화공정은 다양한 인자에 의해 영향을 받으며 이런 인자들의 산화반응에서 효과 및 특성을 파악하고 예측식 모형을 추정하기란 매우 힘든 작업이다. 따라서 본 연구는 실험계획법 중 박스-벤켄법(Box-Behnken method)을 이용하여 2인자 3수준의 실험디자인으로 최적의 산화조건을 찾기 위한 실험을 수행한 결과는 다음과 같다. 본 실험에서 색도 제거율(Y_1)의 반응모형에 가장 크게 영향을 끼치는 항은 주 효과(선형효과)와 교차항으로 나타났고 그 중 x_2 (dye concentration)가 가장 민감하게 반응모형에 영향을 받는 것으로 확인되었다. $COD_{Cr}(Y_2)$ 의 반응모형의 경우 Y_1 의 모형과 마찬가지로 주 효과(선형효과) 및 교차항이 모델의 생성에 가장 중요한 모수로 작용하였지만 Y_1 와 달리 x_1 (TiO_2) 및 x_2 (dye concentration) 모두 반응 모형에서 민감하게 서로 상호작용하며 영향을 주었다. 최적의 산화조건을 찾기 위해 정준 분석 중 능선분석을 수행한 결과 Y_1 : (X_1, X_2)=(1.11 g/L, 51.2 mg/L), Y_2 : (X_1, X_2)=(1.42 g/L, 72.83 mg/L)의 결과를 얻을 수 있었고 모형의 검증결과 매우 높은 신뢰성을 보였다.

주제어 : 아조다이, 반응성 염료, 박스-벤켄법, 최적화, 색도제거, COD_{Cr} 제거, 광촉매

1. 서론

산업의 발달로 각종 산업 공정으로부터 많은 양의 다양한 폐수가 발생되고 있다. 이들 폐수에는 자연환경과 인간의 보건학적 측면에서 위해가 되거나 자연적인 방법으로는 분해되지 않는 난분해성 오염물질들을 함유하고 있기 때문에 이들 폐수의 적절한 처리가 무엇보다 중요하다. 특히 염색폐

수는 고농도의 색도와 난분해성 물질을 다량 함유하고 있다. 현재 전체 산업 폐수 발생량에서 볼 때 염색공업 관련 업체는 총 폐수 배출업체 중 약 6%를 차지하고 있으며, 폐수배출량은 약 4.5%를 차지하고 있지만, 오염 부하량은 전체의 약 24%를 차지하고 있어 매우 큰 환경 문제를 일으키고 있다.¹⁾ 염료는 관능기 종류에 따라 약 12가지의 형태로 분류할 수 있으며 60~70%가 아조계 형태이며 그 다음이 안트라퀴논이 차지하고 있다. 불용성 분산 염료를 비롯한 분자구조가 단순히 mono-azo계 염료등 아조계 염료는 매년 백만톤 정도가 생산되고 있으며 이 이외에도 염료의 종류는 10,000

† Corresponding author
E-mail: zohkd@snu.ac.kr
Tel: 02-740-8891

Fax: 02-745-9104

여중에 이르고 있다. 이들 염료는 페인트, 접착제, 잉크 등의 산업에 광범위하게 사용되고 있다.²⁾ 이 중 약 10%는 처리시설의 방류수나 미처리 상태로 자연수계로 배출되는 것으로 추정되고 있다. 이렇게 배출된 염색 및 염료폐수는 다량의 난분해성 유기염료를 함유하고, 다양한 색도를 야기하며 높은 COD를 유발할 뿐만 아니라 각종 유해물질을 함유하는 경우가 많다. 또한, 대부분의 합성염료들은 방향족화합물이기 때문에 생물학적으로 처리한다고 해도 잘 분해되지 않는 분자구조를 가지고 있다. 따라서 기존의 폐수처리공정으로는 효과적인 방법을 찾지 못하고 있다.³⁾

위의 많은 염색폐수를 처리하는 일반적인 공정은 물리·화학처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리를 병행한 것이다. 그러나 이와 같은 처리공정은 수질변동에 따른 적절한 약품주입이 어렵고, 슬러지 발생량이 많은 뿐만 아니라 처리공정이 복잡하고 처리비용이 많이 소요된다.⁴⁾

이러한 문제점들로 인하여 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술이 필요하게 되었으며, 독성 및 난분해성 유기물질을 함유한 폐수는 기존의 생물학적 처리 방법만으로는 처리에 어려움이 있다. 이러한 독성 및 난분해성 물질을 함유한 폐수를 처리하기 위해서는 화학적 산화 공정 등이 적용되고 있다. 고급산화공정(Advanced oxidation process: AOPs)을 포함한 화학적 산화처리 공정은 생물학적 처리와 함께 특정 폐수의 처리에 주로 사용되고 있으며 고급산화공정은 난분해성, 독성폐수, 생물학적으로 완전한 처리가 불가능한 혼합폐수에 선택적으로 혹은 단독으로 사용할 수 있다.⁵⁾ 하지만 광촉매 공정은 다양한 인자에 영향을 받으며 공정최적화 및 설계시 각 인자의 영향을 정량적으로 규명할 수 있는 방법이 요구된다. 이와 같이 정량적으로 규명이 불합리한 요소들을 제거하고 광촉매 반응에 따른 염색폐수의 제거율을 예측하기 위하여 기존에 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화하거나, 이론적인 광촉매 반응 모형연구에 많은 노력을 기울일 필요성이 대두되고 있다.

한편, 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 Model의 최적조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 반응 표면분석(Response Surface Analysis)의 기법이 식품 및 화학분야에서는 종종 도입되어 제품의 품질관리 및 제조공정의 최적화와 신제품 개발시 예측 및 적용기 위한 연구^{6,7)}가 이루어지고 있으나, 광촉매 공정에서는 아직 미흡한 실정이다.

본 연구는 광촉매공정을 이용한 아조염료 중 하나인 반응성 염료(orange 16)의 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 산화분해 조건의 통계학적 해석(유의 인자(significant factors)) 선정 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는데 목적을 두고 실험계획법 중 박스-벤켄법(Box-Behnken)을 적용하여 2요인 3수준 인자분석을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험장치 및 방법

2.1.1. 광촉매반응 장치

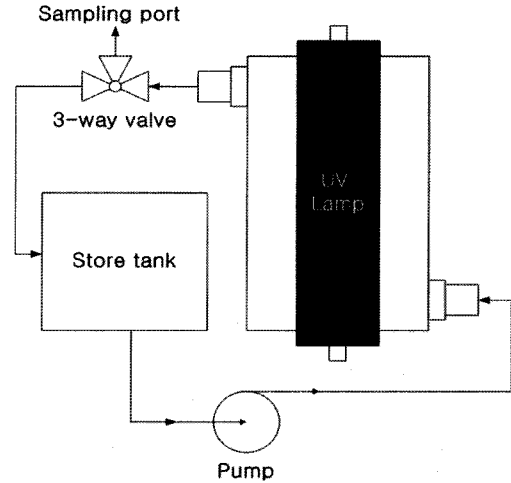


Fig. 1. Schematic diagram of the circular type photocatalytic reactor system.

본 연구에서 사용된 광촉매 반응기는(Fig. 1)에 나타난 바와 같이 반응기 컬럼, 자외선 램프, 자외선 램프 고정관 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 순환펌프 등으로 구성되어 있다. 용액저장조의 염료 합성폐수는 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 반응기 컬럼으로 유입되도록 하였으며, 반응기 컬럼 유출부에서 나오는 유출수는 3방밸브(3-way valve)를 이용하여 시료 채취와 용액 저장조로의 이송이 가능하도록 하였다.

광촉매반응에 사용된 반응기 컬럼은 원통형으로 내부 중앙에는 1개의 UV lamp와 자외선이 투과 가능한 내경 8 mm, 외경 10 mm, 길이 1,000 mm의 석영관을 설치하였다. 광원은 254 nm의 중심파장을 갖는 직경 32 mm, 길이 1,200 mm인 40 W 자외선램프(Sankyo Denki Co., Ltd.) 각각 1개를 사용하였으며, 고정화 광촉매가 어느 한 곳에만 반응하는 고정층이 아닌 모든 광촉매가 균일하게 UV광을 조사 받을 수 있는 분말상태의 TiO₂(Degussa P-25)를 사용하였다. 또한 초기 실험에서 pH는 7로 고정하여 수행하였으며 실험장치의 사양과 운전조건은 Table 1에 나타내었다.

2.1.2. 측정 및 분석

TiO₂ 광촉매를 매체로한 Circular Type Photocatalytic Reactor를 이용하여 광분해 시킬 때, 염료의 초기농도의 변화, 광촉매의 투입 양의 변화, 광량의 변화 등의 영향을 살펴보기 위하여 본 연구를 위해서 사용된 분석 방법은 다음과 같다. 무기화율을 살펴보기 위한 분석방법은 Standard Method의

Table 1. Operation condition of the photocatalytic system

Total volume(batch volume)	500 mL
UV wavelength	254 nm
Volumetric flow rate	1 L/min
Total UV Lamp	1 ea
Total Quartz tube	1 ea
pH	7

COD_{Cr} closed reflux, colorimetric Method법을 사용하였으며, HACH 사의 DR/4000 UV/VIR Spectrometer(U.S.A.)를 사용하였다. 또한, 색도측정을 위하여 사용된 분석방법은 ADMI Weighted Ordinate Method며 HACH 사의 DR/4000 UV/VIR Spectrometer(U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험계획법

3.1. 반응표면설계를 이용한 근사모델

실험계획법(design of experiments)이란 실험에 대한 계획 방법을 의미하는 것으로, 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험을 어떻게 행하고 데이터를 어떻게 취하며, 어떠한 통계적 방법으로 데이터를 분석하여 최소의 실험 수에서 최대의 정보를 얻을 수 있는가를 계획하는 것이라고 정의할 수 있다. 실험계획법중 반응표면분석(response surface analysis)은 분산분석이나 특히 요인배치 실험 등을 통하여 최적조건을 찾았을 때, 최적 조건 주위에서 입력변수 x_1, \dots, x_n 가 결과 y 값과 어떤 관계식을 갖고 있는지 분석해 주는 방법으로 Fig. 2처럼 수많은 통계가능하거나 통제 불가능한 요인들에 의해 최적의 반응조건을 찾는데 사용되고 반응변수에 곡률이 존재할 때 반응표면설계를 이용한다.⁸⁾

반응표면설계는 반응변수와 두 개 이상의 요인들간의 관계를 파악하는데 사용된다. 독립변수 x_1, \dots, x_n 와 종속변수 y 간의 미지의 함수를 f 로 나타내면, $y=f(x)$ 로 나타낼 수 있다. 미지 함수를 반응함수라 한다. 반응함수는 실제 3차 이상의 고차함수일 수도 있지만 고차함수를 정확히 찾아내는 것은 매우 어려우며 현실에서 적용하기가 복잡하여 실용성이 적다. 반응함수는 일반적으로 k 개의 독립변수에 대한 중회귀모형(multiple regression model)으로, 차수는 1차 내지 2차로 가정하여 풀고 1차 내지 2차인 경우가 현실에 적용하기가 쉽고 재현실험에서 잘 맞는다.

초기의 주어진 독립변수들을 선형변환(Linear transformation)시켜서 새로운 독립변수 x_1, \dots, x_k 를 정의하고, 실험자가 생각하는 흥미영역(region of interest)의 한 가운데 중심을 잡아 $x'=(0, \dots, 0)$ 으로 놓는다. 대체로 x_i 값들은 -1에서 +1 사

이에 위치하도록 한다. 반응함수를 1차 회귀모형(first order regression model)으로 가정하면 다음 식 (1)과 같이 표현된다.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 \dots + \beta_kx_k \tag{1}$$

실험자가 입력변수에 따라 출력변수들이 1차식으로 표현될 수 있을 경우 사용되고 만약 반응함수가 선형이 아니라 곡선 형태인 경우 2차 회귀모형을 사용하여 요인이 A, B인 2요인 2차 모델인 경우를 수식으로 표현하면 다음 식 (2)과 같다.

$$Y = \beta_0 + \beta_1\chi_1 + \beta_2\chi_2 + \beta_{12}\chi_1\chi_2 + \beta_{11}\chi_1^2 + \beta_{22}\chi_2^2 + \varepsilon \tag{2}$$

- Y : the response for given levels of the main effects x_1 and x_2
- β_0 : The constant β_0 is the response of Y when both main effects are 0
- x_1, x_2 : main effects
- x_1x_2 : x_1x_2 term is included to account for a possible interaction effect between x_1 and x_2
- x_1^2 and x_2^2 : x_1^2 and x_2^2 term are included to account for a possible interaction effect between x_1 and x_1 or between x_2 and x_2
- ε : experimental error

또한 독립변수들을 부호화시킨 변수들은 x_1, x_2, \dots, x_k 는 다음 식 (3)~(4)에 의해서 원래상태의 부호화시키지 않은 값으로 생성되는데 여기서, X_{0i} 는 보통 X_i 의 평균치로 취하고 ΔX_i 는 부호변수 x_i 가 +1(상한값), -1(하한값)에 위치하도록 하게 하는 상수이다.

$$x_i = \frac{X_i - X_{0i}}{\Delta X_i} \tag{3}$$

$$\Delta X_i = \frac{(X_{imax} - X_{imin})}{2} \tag{4}$$

이렇게 식 (3) 및 (4)에 따라 반응표면분석시 각 요인들을 동등하게 상호 비교하려면 각 요인변수들의 중심과 척도를 동일하게 설정해야 하며 요인변수에 대한 일종의 표준화 변환을 반응표면분석에서 요인의 부호(coding)라 한다.⁹⁾

3.2. 최적조건 결정을 위한 정준분석 및 능선분석

종속변수 y 에 따라 큰 것이 좋을 때는 주어진 영역에서 y 가 최대가 되는 값이 최적조건이고, 반대로 y 가 작은 것이 좋을 때는 주어진 영역에서 y 가 최소가 되는 값이 최적조건이 된다. 반응함수가 2차식이라고 가정하고, 인자수는 2라고 하면, 여러 시험조건(x_1, x_2)에서 실험을 통하여 얻은 y_1 값들로 최소제곱추정량 함수를 아래 식 (5)와 같이 얻을 수 있다.

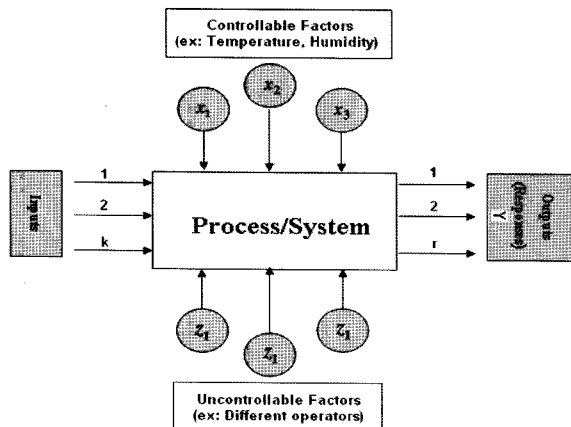


Fig. 2. A "Black Box" process model schematic.

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_1 + \hat{\beta}_2 X_2 + \hat{\beta}_{11} X_1^2 + \hat{\beta}_{22} X_2^2 + \hat{\beta}_{12} X_1 X_2 \quad (5)$$

식 (5)으로 표현된 반응표면에서 최적점을 찾으려면, 이 반응표면 함수를 각 변수에 대한 편도함수를 0으로 놓고 결과 되는 연립방정식을 푼 결과 식 (6)과 같다.

$$\frac{\sigma \hat{y}}{\sigma X_1} = \frac{\sigma \hat{y}}{\sigma X_2} = \dots = \frac{\sigma \hat{y}}{\sigma X_k} = 0 \quad (6)$$

이를 $X = \{x_1, \dots, x_k\}$ 로 \hat{y} 를 미분하여 0이 되는 값을 X_0 라 하면, X_0 를 정상점(stationary point)이라 부른다. 이 정상점은 적합한 2차 반응표면에서 다음 세 가지 중 하나가 된다.

- ① \hat{y} 가 최대가 되는점(maximum point)
- ② \hat{y} 가 최소가 되는점(minimum point)
- ③ \hat{y} 가 최대점도 최소점도 아닌 점 안부점(saddle point)

위의 세 가지 경우를 두 개의 독립변수인 경우에 대하여 \hat{y} 의 등고선표(contour plot)로 그려보면 X_0 가 최대이면 멀어질수록 \hat{y} 의 값이 작아지고(즉 고유값(eigenvalue)이 전부 음수이면), 반대로 X_0 가 최소점이면 멀어질수록 \hat{y} 의 값이 커진다(즉 고유값(eigenvalue)이 전부 양수이면). 만약 X_0 가 안부점이면, 증가하는 쪽도 있고 감소하는 쪽도 있게 된다.

정준형식(canonical form)은 식 (5)의 2차 반응모형은 적당한 좌표 변환, 즉 원래 좌표축의 중심을 타원체의 중심으로 이동하고 좌표축을 타원체의 축 방향으로 회전시키는 각도 변환을 통하여 다음 아래 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$y = y_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (7)$$

여기서, y_0 은 정상점 x_0 에서 추정된 반응값, λ_i 는 요인변수 x_i 에 대한 고유값이다. 즉, 원래의 좌표 체계(y, x_1, x_2, \dots, x_k)를 새로운 좌표체계(y, w_1, w_2, \dots, w_k)로 변환한 것이다. 이때, 이 새로운 좌표 체계의 원점은 적합한 반응표면함수 식 (7)에서 얻은 값이 정상점이 된다.

3.3. 실험설계법의 원리 및 가정

실험설계법은 크게 세 가지 원리 및 가정아래 수행하게 되는데 첫째, 랜덤화의 원리(Randomization) 둘째, 반복 실험의 원리(Replication) 셋째, 블록화의 원리(Blocking)에 의해 수행되어진다. 우선 랜덤화의 원리는 실험을 수행한다는 것은 실험을 수행함에 있어서 실험순서가 랜덤하게 정해져야 한다는 것으로 랜덤하게 실험이 수행되지 못하면 실험 인자로 고려한 인자 외의 다른 숨겨진 인자(주로 시간에 의존하는)가 실험에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 반복 실험과 반복 관측은 동일한 실험 조건에 대해 반복적으로 실험을 실시하는 것으로 실험 오차의 추정에 필수적이며 이를 통해 P-value 산출이 가능한 것으로 실험의 재현성을 높이고 실험과정 상

에서 발생할 수 있는 측정오차를 최소화하기 위함이다. 실험 설계를 통해 관심 있는 실험인자가 반응인자에 어떻게, 얼마나 영향을 끼치는지 확인하고자 하는 과정에서 관심 밖의 다른 인자가 반응인자에 영향을 끼치는 경우, 우리는 관심 있는 실험인자의 영향을 정밀하게 추정할 수 없다. 이런 경우에 관심 밖의 인자를 block 인자로 간주하고, 이를 고려하여 실험인자의 영향이 반응인자에 어떻게, 얼마나 미치는지를 좀 더 정밀하게 추정하고자 하는 방법으로 블록화 원리를 적용하게 된다. 본 실험 위 3가지 실험설계 원리를 토대로 실험을 수행하였다.

3.4. 박스-벤켄법(Box-Behnken) 설계^{8,10)}

박스-벤켄법은 반응표면법의 실험설계 방법 중 하나로 1차 항, 2차 항을 효율적으로 추정하고자 할 때 사용되며 많은 요인수가 존재할 경우 실험의 횟수 증가로 발생하는 시간과 비용을 최대로 줄이는데 사용될 뿐만 아니라 적은 실험수행에서 최적의 조건을 구현할 수 있는 방법이다.

본 실험에서 사용된 2개 인자는 X_1 : TiO₂ concentration, X_2 : Dye concentration 이고 32 요인배치법(Factorial desing)을 토대로 3 수준(level), 2 인자(factor)를 Fig. 3 및 Table 2와 같이 수행하였다. 본 연구에서 요인점(Factorial point) 4개, 축점(Axial point) 4개 및 중심점(Center point) 1개 지점을 토대로 실험을 수행하였으며 중심점의 경우 반복의 원리에 따라 3회 반복 수행하였다.

실험결과는 Computer program인 RSREG(SAS : statistical analysis system, SAS institute U.S.A), RSREG(STS : statistica 8.0, StatSort USA) or window를 이용하여 모델의 해석 및 구현을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 박스-벤켄(Box-Behnken) 설계에 대한 반응표면분석에 의한 반응모델 추정 및 예측

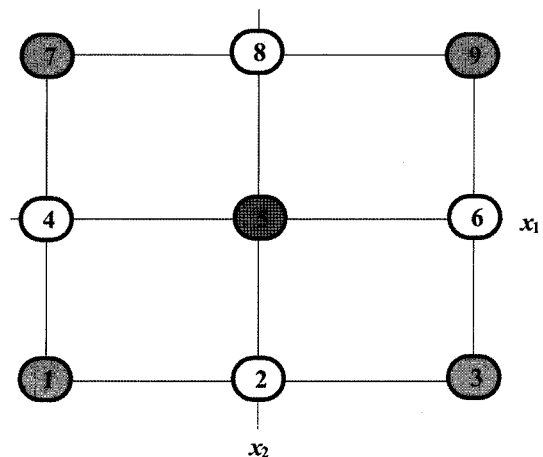


Fig. 3. Experimental regions in k=2 coded variables along with the coordinates(x_1, x_2) of the design points using a Box-Behnken design.

Table 2. Box-Behnken design for experiment

	Code	Explanatory Variables	
		TiO ₂ (g/L)[X ₁]	Dye(mg/L)[X ₂]
Max. level	+1	1.5	150
Central level	0	1.0	100
Min. level	-1	0.5	50

Run	Coded factor		Uncoded factor		Comment
	x ₁	x ₂	X ₁	X ₂	
1	-1	-1	0.5	50	Factorial point
2	0	-1	1.0	50	Axial point
3	1	-1	1.5	50	Factorial point
4	-1	0	0.5	100	Axial point
5	0	0	1.0	100	Center point
6	1	0	1.5	100	Axial point
7	-1	1	0.5	150	Factorial point
8	0	1	1.0	150	Axial point
9	1	1	1.5	150	Factorial point

박스-벤켄법에 의해 설정된 조합에 따라 광촉매 분해를 통해 제거된 color와 COD_{Cr}을 측정 분석한 결과는 다음 Table 3에 제시되었다. 이 자료를 통해 RSREG(SAS 8.0: statistical analysis system, SAS institute U.S.A)로 분석한 결과 Model (Y₁, Y₂)에 대한 유의확률이 p < 0.01로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈으며 결정계수인 R²값도 0.91(Y₁), 0.96(Y₂)로 종속변수 변이의 91%, 96%를 설명이 가능한 매우 높은 기여율을 보였다(Fig. 4, Table 4).

또한 분석한 Model에 대한 관측치의 변동성 분포를 파악하기 위해 95% 예측구간(PI: predict interval)와 95% 신뢰구간(CI: confidence interval)이 적용된 적합선 회귀선 그래프를 Fig. 4에 제시하였다. 추정회귀 직선으로부터 Y₂(COD_{Cr} 제거율)이 Y₁(color 제거율)보다 95% 예측구간에 근접하게 분포되어 회귀모형에 더 적합하였다.

상기 결과로부터 각 반응모형에 대한 결과를 아래 식 (7)~(10)에 제시하였다.

Parameter estimate from coded data

$$y_1 = 86.64 + 5.80x_1 - 3.41x_2 - 0.84x_1^2 + 3.63x_1x_2 + 3.11x_2^2 \quad (7)$$

$$y_2 = 51.5 + 18.0x_1 - 10.15x_2 - 0.244x_1^2 - 2.75x_1x_2 - 0.045x_2^2 \quad (8)$$

Parameter estimate from uncoded data

$$Y_1 = 105 + 3.84X_1 - 0.46X_2 - 3.37X_1^2 + 0.145X_1X_2 + 0.0012X_2^2 \quad (9)$$

$$Y_2 = 23.4 + 49.12X_1 - 0.09X_2 - 0.98X_1^2 - 0.11X_1X_2 - 0.001X_2^2 \quad (10)$$

Table 4의 회귀분석 및 분산분석을 통해 모델(Y₁, Y₂)에 대한 1차항 중 선형(linear)항은 모델(Y₁, Y₂) 모두 p < 0.01로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈고 순수이차항(Quadratic)의 경우 모델 Y₁에서 p < 0.05로서 5% 이하의 유의성을

Table 3. Experimental results of the Box-Behnken design

Run	Coded factor		Measured data		Predicted data	
	x ₁	x ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂
1	-1	-1	91.2	89.1	36.1	40.6
2	0	-1	78.2	82.1	37.7	33.2
3	1	-1	76.8	75.0	25.5	25.8
4	-1	0	92.5	91.3	67.5	61.5
5	0	0	86.7	87.9	50.4	51.3
6	0	0	87.1	87.9	50.2	51.3
7	0	0	86.8	87.9	50.3	51.3
8	1	0	86.3	84.5	38.8	41.2
9	-1	1	94.1	93.5	80.6	82.3
10	0	1	92.7	93.7	68.2	69.4
11	1	1	94.2	93.9	59	56.5

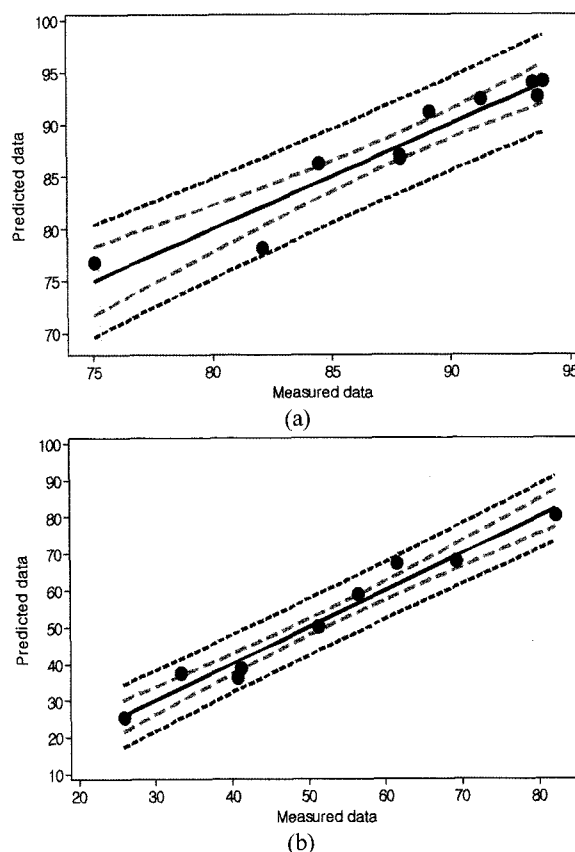


Fig. 4. Plots of observed vs. predicted values derived from the Model of Y₁ (a) and Y₂ (b) for t = 90 min. The fitted(solid) line based on 95% of confidence interval(long dash line) and 95% of predict interval(short dash line) is the regression line with the coefficient of determination R² = 91% (a), 96% (b). The each point refer to the experiment under listed in Table 3.

나타냈지만 Y₂의 경우 유의하지 않았다. 따라서 Y₂의 순수이차항에 대한 모형에서 순수이차항은 반응모형에 크게 기여하지 않았다. 교차항(Crossproduct)에 대한 유의성 검토에서 모델 Y₁에서 p < 0.01로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈

지만 Y_2 의 경우 0.182로 유의하지 않았다. Table 4의 결과로부터 주 효과 항(선형 항)은 각 요인들에 의한 편차제공 함이 다른 어떠한 요인에 의해 나타나는 편차제공의 함보다도 월등히 우세함을 보여주고 있다. 이는 앞에서도 설명하였지만, Table 4의 결과는 실험적인 오류나 측정오류 그리고 그 밖의 숨어 있는 요인들에서 발생하는 오차(Residual Error)들에 기인하는 변동이 주 효과(선형 항)에 비해 현저히 작으므로 이 실험에서 나타난 측정값에 대한 대부분의 변동은 주 효과(선형 효과)로부터 기인한다는 것을 확일 할 수 있었다.

4.2. 인자간 주효과 및 교호작용 해석

측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과를 해석한 결과를 Fig. 4 및 Fig. 5에 제시하였다. Fig. 4(a)에서 주 효과(main effect)에 대한 그래프로 광촉매 분해에 의한 색도제거에 대한 반응결과(Y_1)에 미치는 x_1 (TiO_2)의 경우(-1: 0.5 g/L)에서 (+1: 1.5 g/L)를 갈수록 색도 제거율이 증가하였으나 x_2 (Dye)의 경우 염료 농도가 -1 수준인 50 mg/L에서 농도수준이 0(100 mg/L)으로 증가할수록 색도 제거율이 감소하였으며 그 이후는 제거율 감소가 크게 둔화되었다.

Fig. 4(b)는 COD_{Cr} 의 제거율에 대한 반응결과(Y_2)에 미치는 주 효과의 결과로 x_1 (TiO_2)가 증가할수록 반응성 염료(x_2 Dye)가 감소할수록 제거율이 증가되는 것을 확인할 수 있

Table 4. Regression analysis and response surface model fitting(ANOVA) for photodegradation of reactive dye using TiO_2 /UV system

Y_1 (color removal(%))				
Source	DF ^{a)}	Seq SS ^{b)}	F-value ^{c)}	Prob > F ^{d)}
Model	5	356.36	46.85	0.0003
Linear	2	271.88	91.26	0.0001
Quadratic	2	24.50	8.21	0.0263
Crossproduct	1	52.60	35.29	0.0019
Residual error	7	31.92	-	-
R^2	0.91			
Adjust R^2	0.87			
Y_2 (COD_{Cr} removal(%))				
Source	DF	Seq SS	F-value	Prob > F
Model	5	2610	27.16	0.0012
Linear	2	2580	67.10	0.0002
Quadratic	2	0.184	0.00	0.9952
Crossproduct	1	30.25	2.20	0.1820
Residual error	7	96.31	-	-
R^2	0.96			
Adjust R^2	0.94			

a) DF: Degree of freedom

b) Seq SS: Sum of squares

c) F value = MSR/MSE

d) The p-value defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

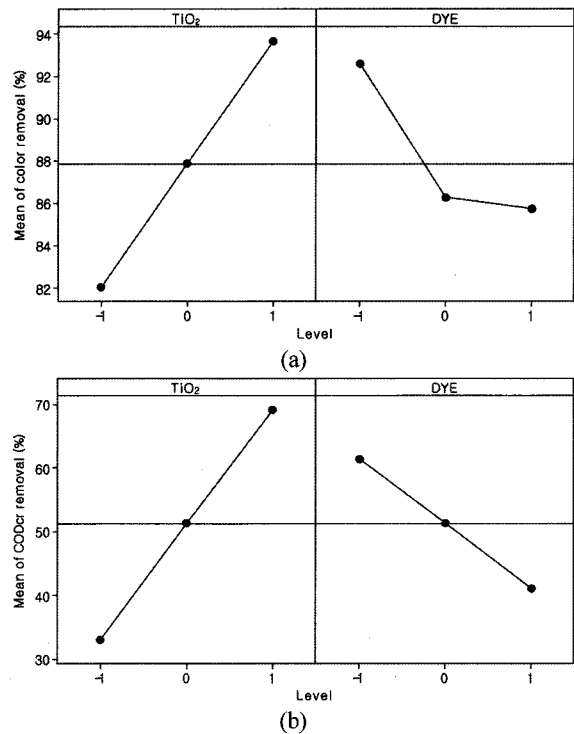


Fig. 4. Main effect plot for Y_1 (a) and Y_2 (b).

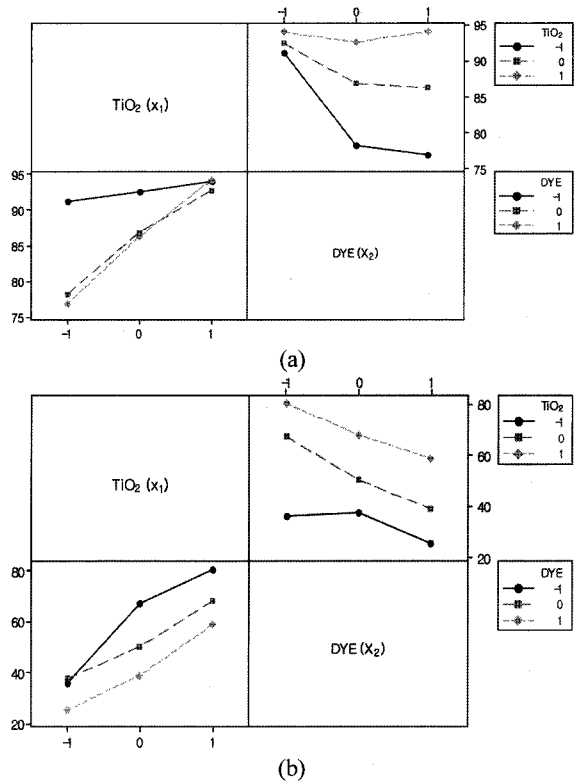


Fig. 5. Interaction effect plot for Y_1 (a) and Y_2 (b).

었다. Fig. 4(a) 및 (b)의 결과로부터 Y_1 에 대한 주 효과는 x_1 (TiO_2)가 1(1.5 g/L), x_2 (Dye)가 -1(50 mg/L)일 때가 최적일 것으로 판단된다. Fig. 5(a)는 색도의 제거율(Y_1)에 미치는 상호작용(교호작용: interaction)의 특성을 분석하기 위한 결과로

x_2 (Dye)는 초기 농도에 따라 크게 좌우되었지만 x_1 (TiO₂)는 x_2 (Dye)의 초기 농도가 -1(50 mg/L)일 경우 -1(0.5 g/L), 0(1.0 g/L), +1(1.5 g/L)의 수준으로 변화되더라도 크게 영향을 받지 않았다. 하지만 Fig. 5(b)는 COD_{Cr}의 제거율(Y_2)에 미치는 상호작용(교호작용: interaction)의 특성은 x_1 (TiO₂)와 x_2 (Dye)의 초기 농도에 따라 크게 좌우되는 결과를 나타냈으며 x_1 (TiO₂)가 +1(1.5 g/L)의 수준과 x_2 (Dye)가 -1(50 mg/L)일 때 교호작용이 가장 최적의 조건을 나타내었다.

4.3. 반응염료의 광촉매 산화조건 최적화

2차원 등고선 그래프와 3차원 반응표면 그래프를 통해 산화반응 시간에 따른 TiO₂ 농도와 반응성 염료 농도가 색도 및 COD_{Cr} 제거율에 미치는 영향을 Fig 6 및 Fig. 7에 제시하였다. Fig. 6은 반응성 염료에 대한 색도 제거율을 나타낸 것으로 x_1 (TiO₂)의 수준 분포 -0.5(0.75 g/L)부터 초기 염료농도 x_2 (Dye)에 크게 영향을 받지 않고 제거율이 넓게 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 앞서 설명했듯이 주 효과 및 교호작용에서 설명처럼 초기 염료농도가 더 민감하게 변화함을 확인 할 수 있었다. Fig. 7에서는 COD_{Cr} 제거율에 미치는 영향을 나타낸 결과로 x_1 (TiO₂)와 x_2 (Dye)가 반비례 조건으로 COD_{Cr} 제거율에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

반응조건은 각각의 조건에 따라 복잡하게 상호작용을 하기 때문에 관계를 해석하여 최적의 조건을 찾지란 매우 난해하다. 이것은 원래모형에는 일차항뿐만 아니라 교호작용을 나

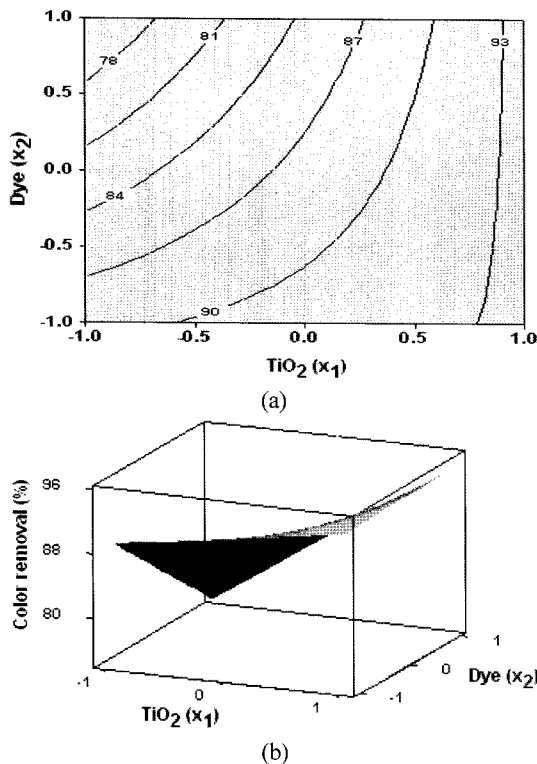


Fig. 6. Contour plot(2D) and response surface(3D) for color removal(%) (Y_1).

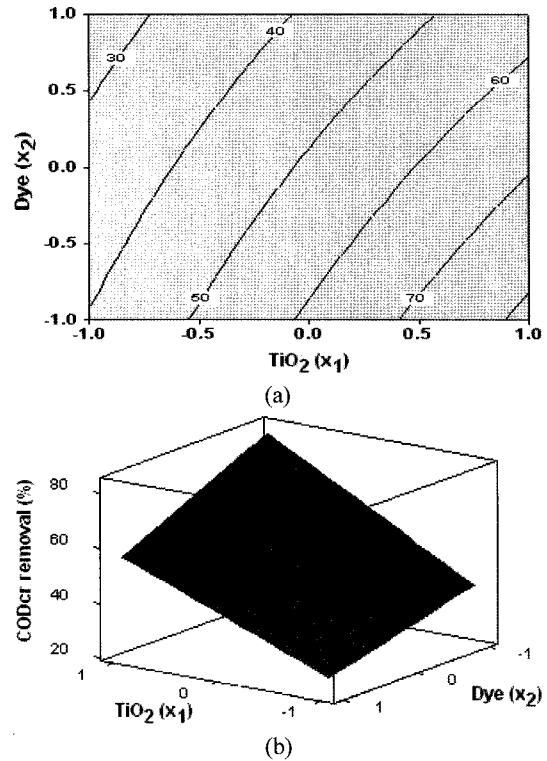


Fig. 7. Contour plot(2D) and response surface(3D) for COD_{Cr} removal(%) (Y_2).

타내는 2차 항이 포함되어 있기 때문이다. 따라서 이런 문제점을 극복하고 x_1 (TiO₂)와 x_2 (Dye)의 정상점을 찾아 주는 정준 분석(canonical analysis)을 수행하였고 그 결과는 다음 Table 5에 제시하였다. 정준분석을 수행한 결과 \hat{y} 가 최대로 최소도 아닌 점 안부점(saddle point)으로 나타났다.

이는 Table 5에서 Y_1 및 Y_2 의 고유치(Eigenvalues)가 부호가 서로 다르기 때문에 정상점은 최대값이나 최소값도 아닌 안정점으로 나타났으며 원래 본 연구에서 최적의 조건을 찾고 싶었던 최적해, 즉, 반응 최대점의 좌표는 아직 구체적으로 결정할 수 없어 능선분석(ridge analysis)을 수행하였으며 그 결과는 Table 6에 제시하였다.

Table 5. Canonical analysis of response surface model(Y_1 , Y_2)

Y_1 (color removal(%))		
Eigenvalues	Eigenvectors	
	x_1 (TiO ₂)	x_2 (Dye)
3.82	0.363	0.932
-1.55	0.932	-0.363
Stationary point: saddle point		
Y_2 (COD _{Cr} removal(%))		
Eigenvalues	Eigenvectors	
	x_1 (TiO ₂)	x_2 (Dye)
1.24	-0.681	0.732
-1.53	0.732	0.681
Stationary point: saddle point		

Table 6. Estimated Ridge of Maximum Response for Y₁ and Y₂

Y ₁ (color removal(%))				
Coded Radius	Estimated Response	standard Error	Uncoded Factor values	
			X ₁ (TiO ₂)	X ₂ (Dye)
0.0	51.50	2.25	1.00	100.0
0.1	53.54	2.24	1.04	97.52
0.2	55.65	2.23	1.09	94.98
0.3	57.77	2.20	1.13	92.38
0.4	59.91	2.17	1.17	89.72
0.5	62.08	2.15	1.21	87.01
0.6	64.26	2.15	1.26	84.30
0.7	66.47	2.19	1.29	81.50
0.8	68.70	2.26	1.34	78.62
0.9	70.95	2.40	1.37	75.74
1.0	<u>73.22</u>	2.60	<u>1.42</u>	<u>72.83</u>

Y ₂ (COD _{Cr} removl(%))				
Coded Radius	Estimated Response	standard Error	Uncoded Factor values	
			X ₁ (TiO ₂)	X ₂ (Dye)
0.0	86.64	0.63	1.00	100
0.1	87.30	0.62	1.04	97.34
0.2	87.93	0.62	1.08	94.32
0.3	88.54	0.61	1.15	90.74
0.4	89.14	0.60	1.16	86.28
0.5	89.73	0.60	1.16	80.79
0.6	90.35	0.60	1.16	74.65
0.7	91.02	0.62	1.15	68.46
0.8	91.74	0.67	1.14	62.48
0.9	92.53	0.74	1.23	56.71
1.0	<u>93.38</u>	0.84	<u>1.11</u>	<u>51.15</u>

정상점이 안정점일 때 능선분석(ridge analysis)을 이용할 경우 Y₁ 및 Y₂에 대한 정상점은 부호화 자료를 기준으로 각각 Y₁: (x₁, x₂)=(+0.21, -0.98), Y₂: (x₁, x₂)=(+0.84, -0.54)이고, 만일 원래 자료를 기준으로 하면 정상점의 좌표는 Y₁: (X₁, X₂)=(1.11, 51.2), Y₂: (X₁, X₂)=(1.42, 72.83)이다. 이 정상점에서 추측한 반응값은 Y₁: 93.49, Y₂: 73.22으로 나타나 적합한 반응모형을 정준형식으로 변화하면 다음 식 (11)~(12)와 같다.

$$\hat{y}_1 = 93.49 + 3.82w_1^2 - 1.55w_2^2 \quad (11)$$

$$\hat{y}_2 = 73.22 + 1.24w_1^2 - 1.53w_2^2 \quad (12)$$

따라서 능선분석을 통해 최적의 산화조건 및 반응조건을 얻을 수 있었고 정준형식으로 전환된 식 (10)~(11)의 검증 을 위해 최적조건을 이용하여 각각 Y₁, Y₂ 식에 대입한 결과 Table 9에 제시되었다. Table 7의 결과에서 보듯이 본 예측 식 모형이 정확도가 높음을 증명하였다.

Table 7. Comparison of experimental and predicted values of two responses(Y₁, Y₂) at the optimal levels predicted by RSM for additional experiments(3 trials)

Response	Optimal conditions	Stationary point	Predicted value(%) ^{a)}	Observed Value(%) ^{b)}
Y ₁	X ₁ = 1.11 g/L X ₂ = 51.2 mg/L	Maximum	93.50	92±2
Y ₂	X ₁ = 1.42 g/L X ₂ = 72.83 mg/L	Maximum	73.22	72±1

^{a)} Predicted using ridge analysis of response surface quadratic model

^{b)} Mean ± standard deviation of triplicate determinations from different experiments

5. 결론

TiO₂/UV system을 이용하여 다양한 염료 중 반응성 염료를 선택하여 광촉매 산화분해 실험을 수행하였다. 이 때 광촉매 반응은 크게 2개 요인인 TiO₂ 및 Dye 농도에 지배받기 때문에 이들 산화조건을 해석하고 최적의 산화조건을 알아내기 위하여 박스-벤켄법(Box-Behnken method)을 이용한 결과 다음 아래와 같다.

1) 광촉매 공정에 의한 염료의 제거율에 대하여 반응 표면 분석을 적용하여 얻은 모델 예측식을 도출한 결과 Model(Y₁, Y₂)에 대한 유의확률이 p < 0.01로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈으며 결정계수인 R²값도 0.91(Y₁), 0.96(Y₂)로 종속변수 변이의 91%, 96%를 설명이 가능한 매우 높은 기여율을 보였다.

2) 광촉매 산화반응에서 염료의 색도제거 및 COD_{Cr}는 주로 주 효과(선형효과)에 크게 지배적으로 작용하였으며 교호작용(상호작용)에서는 순수이차항(Quadratic) 보다는 교차항(Crossproduct)에 크게 좌우되는 것을 확인하였다.

3) 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과를 분석한 결과 광촉매 분해에서 반응모델 Y₁의 경우 요인변수 x₁(TiO₂)보다 x₂(dye concentration)에 크게 좌우되었지만 Y₂의 경우 요인변수 x₁(TiO₂), x₂(dye concentration) 등 모두 반응에 민감한 특성을 보였다.

4) 본 연구에서 Y₁ 및 Y₂의 모델에 대한 반응조건을 최적 산화 조건을 찾기 위해 능선분석(ridge analysis)을 이용한 결과 Y₁: (X₁, X₂)=(1.11 g/L, 51.2 mg/L), Y₂: (X₁, X₂)=(1.42 g/L, 72.83 mg/L)의 결과를 얻을 수 있었고 모형의 검증결과 매우 높은 신뢰성을 보였다.

참고문헌

1. 조일형, 박재홍, 김영규, 이흥근, “ 반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건의 최적화,” 물환경학회지, **19**(3), 257~270(2003).
2. Li, X. Z., Zhang, M., “Decolorization and Biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂-sensitized

- photo-oxidation process”, *Water. Sci. Technol.*, **34**(9), 49~55(1996).
3. Florence, B. M., Edith, P. C., Andre, M. B., Esther, O., “Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 65~71(1997).
 4. Balanosky, E., Lopez, A., Kiwi, J., “Degradation of naphthalene-1,5-disulphonate in a flow reactor, Modelling via reduced dimensionless centered variables,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **119**, 151~164(1998).
 5. Morawski, A. W., Grzechulska, J., Kalucki, K., “A New Method for Preparation of Photossium-Pillared Layered Titanate Applied in photocatalysis,” *J. Phys. Chem. Solids.*, **57**(6), 1011~1077(1996).
 6. Kincl, M., Turk, S., Vrečer, F., “Application of experimental design methodology in development and optimization of drug release method,” *International journal of pharmaceuticals*, **34**(3), 233~233(2005).
 7. 광재섭, “평면연삭에서 가공특성 평가 및 반응표면모델 개발,” *대한기계학회논문집*, **29**(4), 614~623(2005).
 8. Box, G., Hunter, W. G., “Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building,” Wiley(1987).
 9. 성내경, *실험설계와 분석*, 자연아카데미(1988).
 10. Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., “Experimental design and optimization,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **42**, 2~40(1998).