

요인분석법을 이용한 광촉매 산화반응조의 최적 운영인자 도출

허준무 · 전승렬¹⁾ · 이인형²⁾ · 김종수^{3)*}

(주)그린기술산업, ¹⁾(주)코윈텍, ²⁾순천향대학교 신소재화학부, ³⁾선문대학교 환경공학과
(2004년 3월 21일 접수, 2004년 5월 14일 수리)

Determination of Optimized Operational Parameters for Photocatalytic Oxidation Reactors Using Factorial Design

Joon-Moo Hur, Seung-Yul Cheon, In-Hyong Rhee and Jong-Soo Kim (Green Engineering and Construction Co. Ltd., Seoul 138-160, Korea, ¹⁾COWINTECH Co. Ltd., Seongnam 463-741, Korea, ²⁾Division of Materials and Chemical Eng., Soonchunhyang University, Asan 330-745, Korea, ³⁾Dept. of Environ. Eng., Sun Moon University, Asan 330-708, Korea)

ABSTRACT : The objective of this study is to determine the optimum conditions of operational parameters using factorial design for phenol degradation in photocatalytic oxidation reactors. Factorial design is widely used to select the dominant factors and their ranges in experiments involving several factors where it is necessary to study the effect of factors on a response. The effects of initial concentration of phenol, intensity of UV light and surface area of catalyst on phenol degradation were investigated. Two levels were considered in this study so that the experiment was a 2³ factorial design with three replicates. The experimental results show that an increase in initial concentration of phenol from 5 to 50 mg/L, intensity of UV light from 5,000 to 20,000 μW/cm², and surface area of catalyst from 740 to 2,105 cm² enhanced the phenol degradation rate by an average of 1.86, 1.79, and 2.10 mg/L·hr, respectively. Interaction effects do not appear to be as large on the phenol degradation rate as the main effects of single factors. The optimum working condition for photocatalytic oxidation reactors, despite the higher three factors the better removal rate, is the highest surface area of catalyst.

Key words: factorial design, photocatalytic oxidation, TiO₂, UV light, phenol.

서 론

현대 산업사회에서 배출되는 막대한 양의 산업폐수는 일 반적인 처리공정으로 제거하기 어려운 난분해성 유기오염물 질을 다량 포함하고 있으므로 많은 문제점이 발생되고 있다¹⁾. 난분해성 오염물질을 처리하기 위해 생물학적 방법은 오랜 시간이 소요되고, 물리적 방법은 휘발성 물질을 제외하고 거 의 처리되지 않으며, 단순한 화학적 처리방법은 제거율 및 공 정이 만족스럽지 않으므로, 현재는 전기화학적 또는 광촉매 산화반응을 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다²⁾.

광촉매 산화반응이란 반도체(TiO₂)에 band gap에너지 이 상의 자외선을 조사시켜 가전자대(valance band)로부터 전도 대(conduction band)로의 전자 전이에 의해 생성된 정공(hole)

과 전자가 반도체 표면에 흡착된 수용물질(H₂O와 OH)과 반 응을 일으키며 이때 생성된 OH radical 및 superoxide radical 등의 강한 산화력으로 오염물질을 분해시키는 반응이다³⁻⁸⁾.

광촉매 산화반응을 이용해 폐수에 함유된 난분해성 물질 을 효율적으로 처리하기 위해서 반응에 미치는 각종 인자 (factor)를 파악하고 최적 조건을 결정하여 운영할 필요가 있 다. 그러나 각종 인자를 변화시킬 때 나타나는 영향 또는 효 과를 파악하기 위해서 많은 실험이 필요하며, 실험결과를 효 과적으로 분석하여 최적 운전 조건을 도출할 필요가 있다. 따 라서 본 연구에서는 첫째, 광촉매 산화반응에 영향을 미치는 인자 중, 대상 오염물질로 선정된 페놀의 초기농도, 자외선의 강도 그리고 촉매의 표면적에 따른 페놀의 제거 량을 조사하 고, 둘째, 분산분석법을 이용하여 페놀 제거 량의 변화를 통 계적으로 검증하고, 셋째, 요인분석(factorial design)법을 적용 하여 3 인자들이 각각 페놀의 제거에 미치는 영향과 각 인자 들 사이에 존재하는 상호작용의 영향을 파악하여 광촉매 산

*연락처:

Tel: +82-41-530-2190 Fax: +82-41-530-2381
E-mail: jskim@sunmoon.ac.kr

화 반응조를 효율적으로 운영할 수 있는 조건을 제시하였다.

요인분석

일반적인 공정이나 시스템에서 실험목적은 출력 값에 가장 큰 영향을 미치는 인자를 결정하고, 원하는 출력 값과 출력 값의 변동성을 최소화할 수 있는 인자의 최적 조건 또는 범위를 결정하는데 있으며, 요인분석법은 인자의 변화가 미치는 다양한 영향을 평가하기 위해 요구되는 많은 실험과 분석을 효과적으로 수행하는 방법이다^{9,10)}. 요인분석에서는 인자 수준(factor level)의 모든 가능한 조합에 대하여 실험을 반복해야 하는데 만약 인자 A의 수준이 a, 인자 B의 수준이 b이면 반복해서 실험해야 할 인자의 수는 ab가 된다. 각 인자의 효과(effect)는 인자 수준의 변화가 생성되는 출력 값의 변화에 미칠 수 있는 능력으로 정의되며, 각 인자의 주 효과(main effect)와 인자와 인자 사이에서 발생하는 상호작용(interaction)의 효과로 나눌 수 있다. 실험을 실시할 때 이와 같은 인자의 주 효과와 상호작용의 효과를 측정하여 출력 값에 미치는 영향을 분석하는 요인방법 중 2^k 요인분석법은 각각의 인자에 대하여 오직 2개의 수준만이 존재하기 때문에 k인자를 갖는 요인분석에 필요한 실험의 반복 횟수를 최소화 시켜줄 수 있다. 인자 A, B, C가 수준 2개를 가지는 2³ 요인 분석법은, Fig. 1과 같이 육면체로 나타낼 수 있으며, Table 1과 같이

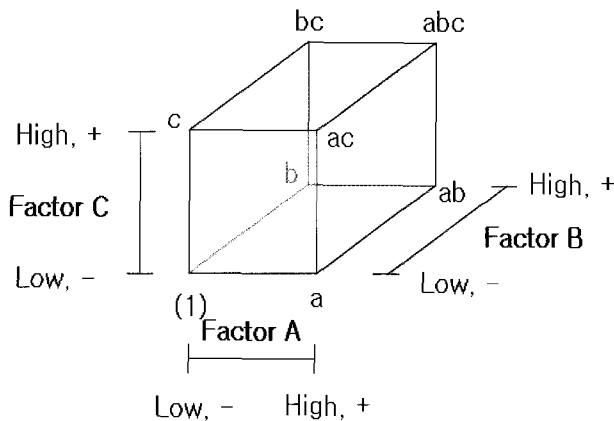


Fig. 1. 2³ factorial design¹⁰⁾.

Table 1. Different notation for 2³ design

Run	A	B	C	Treatment combination	A	B	C
1	-	-	-	(1)	0	0	0
2	+	-	-	a	1	0	0
3	-	+	-	b	0	1	0
4	+	+	-	ab	1	1	0
5	-	-	+	c	0	0	1
6	+	-	+	ac	1	0	1
7	-	+	+	bc	0	1	1
8	+	+	+	abc	1	1	1

처리조합을 3가지 방법(부호, 영문, 숫자)으로 표기될 수 있다.

2³ 요인분석에서의 8개의 처리조합 사이에는 7개의 자유도 (degree of freedom)가 존재하며, 이것은 각각 주 효과 A, B, C 와 인자와 인자 사이에서 발생하는 상호작용 효과 AB, AC, BC 및 ABC와 연관되어 있다. A의 효과는 4가지 즉, 인자 B 와 C가 낮은 수준일 때 [a-(1)]/n, 인자 B가 높은 수준이고 C가 낮은 수준일 때 [ab-b]/n, 인자 C가 높은 수준이고 B가 낮은 수준일 때 [ac-c]/n, 그리고 인자 B와 C가 높은 수준일 때 [abc-bc]/n의 합을 평균한 값으로 식(1)과 같이 표현된다.

$$A = \frac{1}{4n} [a - (1) + ab - b + ac - c + abc - bc] \text{-----} (1)$$

식(1)은 Fig. 1의 육면체 오른쪽 면과 왼쪽 면을 대비시켜 연관시킬 수 있는데 인자 A의 효과는 식(2)과 같이 인자 A가 높은 수준을 가질 때 평균값(\bar{y}_{A+})에서 낮은 수준을 가질 때 평균값(\bar{y}_{A-})을 뺀 값과 같으며, 이와 비슷한 방법으로 인자 B 와 C의 효과는 각각 식(3)과 식(4)과 같이 구할 수 있다.

$$A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-} = \frac{a + ab + ac + abc}{4n} - \frac{(1) + b + c + bc}{4n} = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \text{-----} (2)$$

$$B = \bar{y}_{B+} - \bar{y}_{B-} = \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac] \text{-----} (3)$$

$$C = \bar{y}_{C+} - \bar{y}_{C-} = \frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab] \text{-----} (4)$$

2개 인자 A, B 사이에 작용하는 상호작용 효과 AB는 아래와 같이, 인자 B의 높고 낮은 수준에서 인자 A가 갖는 평균효과 차이 값의 1/2 으로 식(5)과 같이 계산되며, 상호작용 효과 AC 및 BC 또한 식(6)과 식(7)과 같은 방법으로 구할 수 있다. 3개 인자 A, B, C사이에 작용하는 상호작용 효과는 AB에 작용하는 상호작용 효과와 C가 갖는 높고 낮은 수준 사이의 평균효과 차이 값으로 정의할 수 있으며 식(8)과 같이 계산된다. 결과적으로 인자 A, B, C의 수준 2개를 가지는 2³ 요인분석에서 인자의 효과를 구하기 위한 대비부호는 Table 2와 같이 요약된다¹¹⁾.

$$AB = \frac{[abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)]}{4n} \text{-----} (5)$$

$$AC = \frac{[(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc]}{4n} \text{-----} (6)$$

$$BC = \frac{[(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc]}{4n} \text{-----} (7)$$

Table 2. Algebraic signs for calculating effects in the 2³ design

Treatment combination	Factorial effect							
	I	A	B	AB	C	AC	BC	ABC
(I)	+	-	-	+	-	+	+	-
a	+	+	-	-	-	-	+	+
b	+	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	+	+	-	-	-	-
c	+	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	+	-	-	+	+	-	-
bc	+	-	+	-	+	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+	+

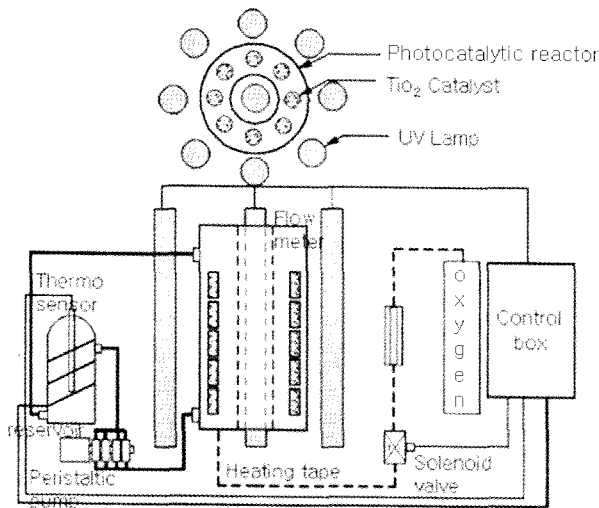


Fig. 2. Photocatalytic reactor¹²⁾.

$$ABC = \frac{\{[abc - bc] - [ac - c] - [ab - b] + [a - (1)]\}}{4n}$$

$$= \frac{[abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)]}{4n} \quad (8)$$

재료 및 방법

실험재료

본 연구에서는 광화학 반응의 매개체로 TiO₂를 광촉매로 사용하였으며, 광촉매 산화반응의 효율을 증진시키기 위한 방안으로 졸-겔 법으로 제조한 코팅용 TiO₂ sol을 이용하였다. 또한 광촉매 산화반응의 효율을 측정하기 위하여 Hur 등¹²⁾과 같이 Fig. 2와 같은 구조를 갖는 반응조를 사용하였다. 반응조는 두께 2 mm의 Pyrex 유리를 사용하였고 반응 수용액을 2 L로 유지하기 위하여 내경이 80 mm이고 높이가 700 mm인 원형 관으로 제작하였으며, 주위에 원형으로 BLB(Black Light Blue : General Electrics, U. S. A.) lamp를 장착하여 반응조 내부 전체에 자외선(중심파장: 310-400 nm, 368 nm)이 균일하게 조사될 수 있도록 하였다. 반응조는 광촉매로 사용된 TiO₂

를 반응조 내부에 수직으로 장착하였고 반응에 필요한 공기는 air pump를 이용하여 반응조 안에 주입하였으며, air diffuser를 사용하여 촉매 표면으로의 물질전달이 원활히 이루어지도록 하였다. 또한 촉매표면에서의 반응물 및 생성물의 흡·탈착을 돕기 위하여 peristaltic pump를 사용하여 온도조절 장치가 설치된 저류조를 통과하여 반응수용액이 반응조 안으로 유입되도록 하였다.

실험방법

광촉매 산화반응에서 페놀의 제거에 미치는 영향과 인자 그리고 인자와 인자 사이에 존재하는 상호작용을 분석하기 위한 요인분석법으로 페놀의 초기농도, 자외선의 강도 그리고 촉매의 표면적을 실험인자로 설정하였다. 광촉매 산화반응기의 운전은 Hur 등¹²⁾의 방법을 따랐으며 페놀의 농도분석은 Standard Method¹³⁾에서 추천된 방법을 사용하였다. 3가지 인자의 수준을 Table 3과 같이 변화시켜 각 인자의 수준변화가 페놀의 제거에 영향을 주는지를 측정하였다. 이를 바탕으로 Table 4에 나타난 것과 같이 각 인자들의 실험범위를 설정하여 요인분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

인자의 수준변화에 따른 페놀농도의 제거율

광촉매 산화반응의 실험인자로 선정한 페놀의 초기농도, 자외선의 강도, 촉매의 표면적이 페놀농도의 제거율에 대한 영향을 규명하기 위하여 각 인자의 수준을 3가지로 변화시켜 예비실험을 수행하였다. 페놀의 초기농도는 5, 25, 50 mg/L, 자외선의 강도는 5,000, 12,500, 20,000 μW/cm², 촉매의 표면적은 740, 1,400, 2,105 cm²로 각각 변화시켜 시간당 평균 페놀농도의 제거율을 3회 반복하여 측정하였다. 페놀의 초기 농도, 자외선 강도 그리고 촉매 표면적에 따른 페놀농도의 제거

Table 3. Preliminary planning of factorial design for photocatalytic phenol degradation experiments

Factor	Treatment level		
Initial conc. of phenol (mg/L)	5	25	50
Intensity of UV light (μW/cm ²)	5,000	12,500	20,000
Surface area of catalyst (cm ²)	740	1,400	2,105

Table 4. Factors and experimental conditions of photocatalytic reactor

Factor	Experimental condition
Reactor volume (L)	2
Air (L/min)	1
Temperature (°C)	20 ± 5
Initial conc. of phenol (mg/L)	5 to 50
Intensity of UV light (μW/cm ²)	5,000 to 20,000
Surface area of catalyst (cm ²)	740 to 2,105

Table 5. Degradation rate data from the initial conc. of phenol (intensity of UV light = 20,000 μW/cm², surface area of catalyst = 2,105 cm²)

Initial conc. of phenol (mg/L)	Degradation rate (mg/L·hr)			Total	Average
	1	2	3		
5	y ₁₁ =3.19	y ₁₂ =2.78	y ₁₃ =2.91	y _{1.} =8.88	\bar{y}_1 =2.96
25	y ₂₁ =4.49	y ₂₂ =4.27	y ₂₃ =3.88	y _{2.} =12.64	\bar{y}_2 =4.21
50	y ₃₁ =6.11	y ₃₂ =5.74	y ₃₃ =5.17	y _{3.} =17.02	\bar{y}_3 =5.67
				y _{..} =38.54	$\bar{y}_{..}$ =4.28

Table 6. Degradation rate data from the intensity of UV light (initial conc. of phenol = 50 mg/L, surface area of catalyst = 2,105 cm²)

UV light intensity (μW/cm ²)	Degradation rate (mg/L·hr)			Total	Average
	1	2	3		
5,000	y ₁₁ =4.71	y ₁₂ =4.42	y ₁₃ =4.29	y _{1.} =13.42	\bar{y}_1 =4.47
12,500	y ₂₁ =5.00	y ₂₂ =4.89	y ₂₃ =4.88	y _{2.} =14.77	\bar{y}_2 =4.92
20,000	y ₃₁ =6.11	y ₃₂ =5.74	y ₃₃ =5.17	y _{3.} =17.02	\bar{y}_3 =5.67
				y _{..} =45.21	$\bar{y}_{..}$ =5.02

Table 7. Degradation rate data from the surface area of catalyst (intensity of UV light = 20,000 μW/cm², initial conc. of phenol = 50 mg/L)

Surface area of catalyst (cm ²)	Observation (mg/L·hr)			Total	Average
	1	2	3		
740	y ₃₁ =3.45	y ₃₂ =3.01	y ₃₃ =3.09	y _{3.} =9.55	\bar{y}_3 =3.18
1,400	y ₂₁ =5.93	y ₂₂ =5.60	y ₂₃ =5.01	y _{2.} =16.54	\bar{y}_2 =5.51
2,105	y ₁₁ =6.11	y ₁₂ =5.74	y ₁₃ =5.17	y _{1.} =17.02	\bar{y}_1 =5.67
				y _{..} =43.11	$\bar{y}_{..}$ =4.79

율은 각각 Tables 5, 6, 7에 요약하였다. 페놀농도의 제거율은 페놀 초기농도, 자외선 강도, 촉매 표면적이 가장 클 때 가장 높았으나, 3인자의 수준이 증가할수록 얻어진 페놀농도의 제거율에 대한 3회 측정값들 간에 차이가 커지는 경향을 보였다. 따라서 인자의 수준이 증가할수록 출력 값이 증가한다는 결론에 도달하기 위하여 통계적 기법을 이용한 측정오차에 대한 검증이 필요하다.

분산분석법을 이용한 측정값 검증

Table 5에 나타낸 측정값을 페놀의 초기농도에 따른 시간 당 페놀농도의 제거율을 Fig. 3과 같은 분산도로 도시하였다. Fig. 3에 따르면 페놀의 초기농도가 증가할수록 농도의 제거율도 증가하는 현상을 나타냈는데 이와 같은 현상이 실험오차에 의한 것이 아니라 페놀의 초기농도 변화가 페놀농도의 제거율에 영향을 준다는 것을 검증하기 위하여 분산분석법 (analysis of variance)을 이용하였다^{14,15}.

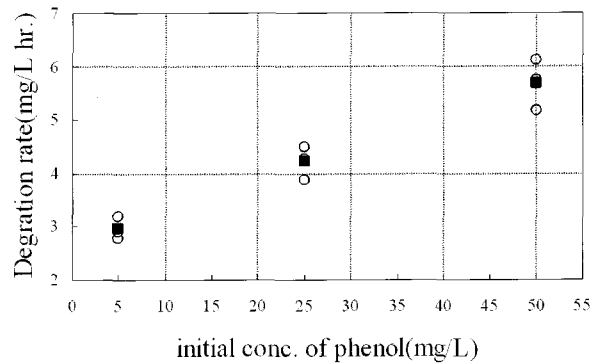


Fig. 3. Scatter diagram for degradation rate versus initial conc. of phenol(○, measured values; ■, average of 3 measured values).

페놀의 초기농도를 3가지 수준으로 변화시켰을 때 초기농도가 농도의 제거율에 영향을 준다는 분산분석에 필요한 SS_T(total sum of squares), SS_{Treatment}(sum of squares due to treatment), SS_E(sum of squares due to error), MS_{Treatment}(between treatment mean square), MS_E(error mean square)는 Table 5의 자료로부터 다음과 같은 식에 의해서 계산된다.

$$SS_T = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{N}$$

$$= 3.19^2 + 2.78^2 + 2.91^2 + 4.49^2 + 4.27^2 + 3.88^2 + 6.11^2 + 5.74^2 + 5.17^2 - (38.54)^2 / 9 = 11.79$$

$$SS_{Treatment} = \sum_{i=1}^3 \frac{y_{i.}^2}{n} - \frac{y_{..}^2}{N}$$

$$= (8.88^2 + 12.64^2 + 17.02^2) / 3 - (38.54)^2 / 9 = 11.06$$

$$SS_E = SS_T - SS_{Treatment} = 11.79 - 11.06 = 0.73$$

$$MS_{Treatment} = \frac{SS_{Treatment}}{a-1} = 11.06 / 2 = 5.53$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{N-a} = 0.73 / 6 = 0.12$$

여기서 y_{i.} = total of the observations under the ith treatment

\bar{y}_i = average of the observations under the ith treatment

y_{..} = grand total of all the observations

$\bar{y}_{..}$ = grand average of all the observations

N = total number of observations

MS_{Treatment}와 MS_E의 비가 F₀값이며, a-1과 N-a는 F분포 함수의 분자와 분모에 대한 자유도이며, 이와 같은 방법으로 계산한 분산분석 결과를 Table 8에 나타내었다. 페놀의 초기농도 변화가 페놀농도의 제거율에 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 페놀의 초기농도에 따라 얻어진 페놀농도의 제거율의 평균값이 모두 같다는 귀무가설을 세우고 1%의 유의수준에서

Table 8. Analysis of Variance table for the effect of initial conc. of phenol on degradation rate

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F ₀
Between treatments	SS _{treatment} = 11.06	a-1 = 2	MS _{Treatment} = 5.53	MS _{Treatment} /MS _E = 46.08
Error (within treatments)	SS _E = 0.73	N-a = 6	MS _E = 0.12	
Total	SS _T = 11.79	N-1 = 8		

Table 9. Analysis of variance table for the effect of intensity of UV light on degradation rate of phenol

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F ₀
Between treatments	2.21	2	1.11	12.33
Error (within treatments)	0.55	6	0.09	
Total	2.76	8		

Table 10. Analysis of Variance table for the effect of surface area of catalyst on degradation rate of phenol

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F ₀
Between treatments	11.65	2	5.83	34.29
Error (within treatments)	0.99	6	0.17	
Total	12.64	8		

F검정을 실행하였다. 분산분석표에 따르면 F₀는 46.08이며, 이 값을 F_{0.1, 2, 6} = 10.92 와 비교하면 페놀의 초기농도 변화가 페놀의 제거농도에 영향을 준다는 결론에 도달할 수 있다.

마찬가지 방법으로 자외선 강도와 촉매 표면적에 대해서도 분산분석법을 적용하면, Table 9와 10에 나타난 바와 같이 F₀은 각각 12.33, 34.29이다. 따라서 자외선 강도와 촉매 표면적의 변화 또한 페놀농도의 제거율에 영향을 준다고 판정할 수 있다.

광촉매 산화반응의 실험인자에 대한 요인분석

광촉매 산화반응의 3개 인자, 즉 페놀의 초기농도, 자외선의 강도와 촉매의 표면적이 페놀농도의 제거율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 11에 나타난 것과 같이 각 인자의 수준이 2가지이고 반복 횟수가 3회인 실험을 수행하였으며, 이것을 Fig. 4와 같은 2³ 요인분석으로 도시하였다. Fig. 4에 표시된 각 처리조합과 식 (1)부터 (8)를 이용하여 각 인자들에 의한 영향을 계산하여 Table 12에 나타내었다.

각 인자 A, B, C가 페놀농도의 제거율에 미치는 영향의 크기는 C, A, B 순서이었으며, 인자간의 상호작용에 의한 영향보다 크다. 인자 A (페놀 초기농도) 수준을 5에서 50 mg/L

Table 11. Experimental data of phenol degradation rate for investigating the influence of three factors on the TiO₂ photocatalyzed oxidative degradation

Initial conc. of phenol (A)	Intensity of UV light (B)			
	5,000 μW/cm ²		20,000 μW/cm ²	
	Surface area of catalyst (C)		Surface area of catalyst (C)	
	740 cm ²	2,105 cm ²	740 cm ²	2,105 cm ²
5 mg/L	0.37, 0.38, 0.39	1.19, 1.22, 1.09	1.83, 1.85, 1.86	3.19, 2.91, 2.78
	(1) = 1.14	c = 3.50	b = 5.54	bc = 8.88
50 mg/L	0.32, 0.51, 0.57	4.71, 4.29, 4.42	3.45, 3.09, 3.01	6.11, 5.17, 5.74
	a = 3.24	ac = 13.42	ab = 9.55	abc = 17.02

Table 12. Influence of initial concentration of phenol, intensity of UV light, and surface area of catalyst on the degradation rate of phenol in a photocatalytic oxidation reactor : main effects and interactions calculated from the experimental results of a 2³ factorial design from Table 11

Item	Degradation rate (mg/L·hr)
Main effects	
Initial conc. of phenol (A)	1.86
Intensity of UV light (B)	1.79
Surface area of catalyst (C)	2.10
Interactions	
AB	0.16
AC	1.15
BC	-0.30
ABC	-0.46

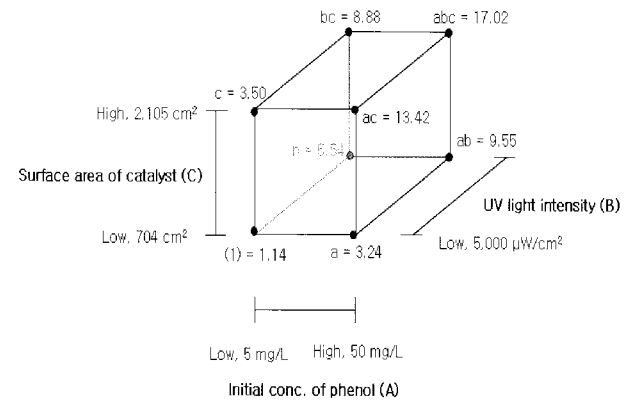


Fig. 4. 2³ factorial design for investigating the influence of three factors on the TiO₂ photocatalyzed oxidative degradation of phenol.

로, 인자 B (자외선 강도) 수준을 5,000에서 20,000 μW/cm²로, 인자 C (촉매 표면적) 수준을 740에서 2,105 cm²로 각각 증가 시킴으로써 얻을 수 있는 시간당 페놀농도의 제거율은 각각 1.86, 1.79, 2.10 mg/L·hr 이다. 페놀 초기농도와 촉매 표면적의 상호작용에 의한 영향은 0.16으로 다른 인자의 상호작용

에 의한 효과보다 크나, 인자 A, B, C의 주 효과와 비교하여 페놀농도의 제거율에 미치는 영향이 상대적으로 적다는 것을 알 수 있다.

2^k 요인분석을 포함한 많은 실험에서 각 인자에 대한 영향을 검정하기 위하여 분산분석법이 이용되며, 분산분석을 위한 인자A, B, C, AB, AC, BC, ABC의 제곱의 합은 다음과 같이 계산하고, SS_T와 SS_E는 분산분석법을 이용한 측정값 검정에서의 식을 이용하여 계산한 후 Table 13에 요약하였다. 인자 A, B, C의 주 효과와 AB, AC, BC, ABC의 상호작용 효과에 대해서 1%의 유의수준으로 F검정을 실행하고 분산분석표로 나타난 Table 13의 F₀값과 F_{0.1, 1, 16} 와 비교할 때 각 인자에 의한 페놀농도의 제거율은 상호작용에 의한 효과보다 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

$$SS_A = \frac{[a - (1) + ab - b + ac - c + abc - bc]^2}{8n}$$

$$= \frac{1}{8 \cdot 3} [1.40 - 1.14 + 9.55 - 5.54 + 13.42 - 3.50 + 17.02 - 8.88]^2$$

$$= 20.78$$

$$SS_B = \frac{[b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac]^2}{8n}$$

$$= \frac{1}{8 \cdot 3} [5.54 + 9.55 + 8.88 + 17.02 - 1.14 - 1.40 - 3.50 - 13.42]^2$$

$$= 19.31$$

$$SS_C = \frac{[c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab]^2}{8n}$$

$$= \frac{1}{8 \cdot 3} [3.50 + 13.42 + 8.88 + 17.02 - 1.14 - 1.40 - 5.54 - 9.55]^2$$

$$= 26.44$$

$$SS_{AB} = \frac{[ab - a - b + (1) + abc - bc - ac + c]^2}{8n}$$

$$= \frac{1}{8 \cdot 3} [9.55 - 1.40 - 5.54 + 1.14 + 17.02 - 8.88 - 13.42 + 3.50]^2$$

$$= 0.16$$

$$SS_{AC} = \frac{[(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc]^2}{8n}$$

$$= \frac{1}{8 \cdot 3} [1.14 - 1.40 + 5.54 - 9.55 - 3.50 + 13.42 - 8.88 + 17.02]^2$$

$$= 7.92$$

$$SS_{BC} = \frac{[(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc]^2}{8n}$$

$$= \frac{1}{8 \cdot 3} [1.14 + 1.40 - 5.54 - 9.55 - 3.50 - 13.42 + 8.88 + 17.02]^2$$

$$= 0.53$$

$$SS_{ABC} = \frac{[abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)]^2}{8n}$$

Table 13. Analysis of variance for 2³ factorial design

Source of variance	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F ₀
Initial conc. of phenol (A)	20.78	1	20.78	415.60 ^{a)}
Intensity of UV light (B)	19.31	1	19.31	386.20 ^{a)}
Surface area of catalyst (C)	26.44	1	26.44	528.80 ^{a)}
AB	0.16	1	0.16	3.20 ^{b)}
AC	7.92	1	7.92	158.40 ^{a)}
BC	0.53	1	0.53	10.60 ^{a)}
ABC	1.27	1	1.27	25.40 ^{a)}
Error	0.79	16	0.05	
Total	77.2	23		

^{a)}Significant at 1 percent (F_{0.1, 1, 16} = 8.53).

^{b)}Significant at 10 percent (F_{0.1, 1, 16} = 3.05).

$$= \frac{1}{8 \cdot 3} [17.02 - 8.88 - 13.42 + 3.50 - 9.55 + 5.54 + 1.40 - 1.14]^2$$

$$= 1.27$$

요 약

폐수내의 오염물질 제거를 위해 광촉매 산화반응조의 운영인자로 선택한 대상물질의 초기농도, 자외선의 강도, 촉매의 표면적에 대해 실험을 수행하여 각 인자 수준에 따른 페놀농도의 제거율을 조사하고, 분산분석법을 통해 오차에 의한 영향을 평가하고, 요인분석법을 적용하여 각 인자 및 인자 사이의 상호작용 효과를 계산하여 광촉매 산화반응조의 최적운영 조건을 도출하였다. 광촉매 산화반응조의 실험인자로 선택한 페놀의 초기농도, 자외선의 강도, 촉매의 표면적이 페놀의 제거 량에 미치는 정도를 조사하기 위하여 각 인자의 수준을 3가지로 변화시키고 반복횟수 3회인 예비실험을 통해, 각 인자의 수준변화가 페놀의 제거에 영향을 미칠 수 있다는 것을 분산분석법으로 검증하였으며, 시간당 페놀 제거농도는 각 인자의 수준을 각각 50 mg/L, 20,000 μW/cm², 2,105 cm²일 때 가장 높았다.

광촉매 산화반응조의 실험인자로 선택한 페놀의 초기농도, 자외선의 강도, 촉매의 표면적이 각각 페놀의 제거에 미치는 영향과 인자와 인자 사이에 존재하는 상호작용의 영향을 규명하기 위하여 각 인자의 수준이 2가지이고 반복횟수가 3회인 요인분석 실험을 수행하였다. 페놀의 초기농도를 5에서 50 mg/L로, 자외선 강도를 5,000에서 20,000 μW/cm²로, 촉매의 표면적을 740에서 2,105 cm²로 증가시킴으로써 얻을 수 있는 페놀농도의 제거율은 각각 1.86 및 1.79와 2.10 mg/L·hr 이었으며, 인자와 인자 사이의 상호작용 효과는 페놀의 초기농도

와 촉매의 표면적 사이에 존재하는 상호작용의 영향을 제외하고는 각 인자들의 주 효과에 비교하여 페놀의 제거농도에 미치는 영향이 상대적으로 적었다. 따라서 각 인자의 수준을 높은 방향으로 운영하는 것이 가장 많은 대상물질을 제거할 수 있지만, 광촉매 산화반응조로 유입되는 오염물질의 농도를 조절하기 곤란하고, 자외선의 강도 증가 또한 전력비등으로 한계가 예견되므로, 대상물질의 제거에 가장 큰 영향을 미치는 촉매의 표면적을 증가시키는 것이 광촉매 산화 반응조를 효율적으로 운영하는 방안이라고 판단된다.

참고문헌

- Ollis, D. F. (1985) Contaminant degradation in water, *ES&T* 19, 480-484.
- Childs, L. P. and Ollis, D. F. (1981) Photoassisted heterogeneous catalysis, *J. of Catalysis* 67, 35-48.
- Matthews, R. W. (1986) Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Wat. Res.* 20(5), 569-578.
- Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K. (1999) Photocatalysts : Theory and its application, *J. of Kor. Society of Environ. Eng.* 21(6), 1231-1240.
- Kang, S. H., Jeon, E. J. and Rim, J. M. (1999) Determination of optimum operating conditions on UV/TiO₂ process, *J. of Kor. Society of Environ. Eng.* 21(8), 1429-1438.
- Rhim, J. A., Chun, H. D., Kim, J. S. and Kim, C. G. (2000) Decomposition characteristics of m-Xylene by TiO₂ photocatalyst, *J. of Kor. Society of Environ. Eng.* 22(9), 1579-1587.
- Ha, D. Y. and Cho, S. H. (2003) comparison of UV/H₂O₂ and TiO₂ photocatalytic oxidation in the Dyeing wastewater treatment efficiency, *J. of Kor. Society of Environ. Eng.* 25(9), 1123-1131.
- Jung, S. C., Kim, B. H., Cho, Y. I. and Kim, S. J. (2002) Photocatalytic degradation of ethylene on TiO₂ photocatalysts by CVD method, *J. of Kor. Society of Environ. Eng.* 24(11), 1873-1879.
- Montgomery, D. C. (1991) *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, New York.
- Berthouex, P. M. (1994) *Statistics for environmental engineers*, Lewis Publishers, New York.
- Montgomery, D. C. (1994) *Applied statistics and probability for engineers*, John Wiley & Sons, New York.
- Hur, J. M., Cheon, S. Y. and Kim, J. S. (2003) Determination of operational parameters for TCE degradation in photocatalytic oxidative reactors, *Kor. J. Environ. Agri.* 22(2), 124-129.
- APHA (1992) Standard methods of the examination of water and wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Mann, P. S. (1995) *Introductory Statistics*, John Wiley & Sons, New York.
- Finberg, S. E. (1983) *Beginning Statistics with Data Analysis*, Addison-Wesley, New York.