

오류역전파 신경망 이론을 이용한 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템의 제거 효율 예측

김태민 · 최종인* · 오 민** · 이태희†

연세대학교 공과대학 화학공학과

*(주)효성 섬유연구소

**한밭대학교 응용화학공학부

(2001년 2월 9일 접수, 2001년 3월 28일 채택)

Prediction of Removal Efficiency in UV/TiO₂/H₂O₂ System using Error Back-propagation Neural Network

Tae-Min Kim, Jong-In Choi*, Min Oh** and Tae-Hee Lee†

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*HYOSUNG CORPORATION R&D CENTER, Kyonggi 430-080, Korea

**Division of Chemical Engineering and Technology, Hanbat National University, Daejeon 308-710, Korea

(Received 9 February 2001; accepted 28 March 2001)

요 약

오류역전파 신경망을 광촉매 현탁방식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템의 운전 변수인 포름산의 초기농도, 산화제의 투입량, 촉매량 및 반응용액의 순환유속에 대하여 학습시켜 시스템의 포름산 제거 효율 예측 모델을 구성하였다. 또한 구성된 모델로 다양한 조건에서 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템의 포름산 제거 효율을 예측하여 실험결과와 비교하였다. 4개의 층으로 구성된 오류역전파 신경망은 학습상수(η)와 모멘텀(α)이 각각 0.9 및 0.7인 경우 시스템의 포름산 제거 효율을 가장 정확히 학습하였으며, 포름산의 초기 농도 및 산화제 투입량, 촉매량의 변화에 따른 제거 효율의 변화를 정확히 예측하였다. 이로부터 오류역전파 신경망이 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템의 제거 효율을 예측하기 위한 모델로 이용가능함을 알 수 있었다.

Abstract – A prediction model of removal efficiency in UV/TiO₂/H₂O₂ system was constructed using the error back propagation neural network with generalized delta rule. The network was trained to produce removal efficiency according to initial concentrations of formic acid, dosages of oxidant and concentrations of catalyst. The reliability of removal efficiency prediction using the constructed neural network was verified by comparing the experimental data of the system for various conditions. The error back propagation network with four layer learned exactly the removal efficiency curve of the system when step size coefficient(η) was 0.9 and momentum(α) was 0.7. It offered reasonable prediction of removal efficiency curve for the various initial concentrations of formic acid, dosages of oxidant and concentrations of catalyst. It was found that the error back propagation neural network is the proper model to predict the removal efficiency of UV/TiO₂/H₂O₂ system.

Key words: UV/TiO₂/H₂O₂, Photocatalyst, Neural Network, Formic Acid

1. 서 론

고급산화법의 일종인 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템은 기존의 폐수처리 공정과는 달리 반도체 광촉매인 TiO₂와 촉매를 활성화시키는 UV, 산화제인 H₂O₂로부터 산화력이 높은 OH radical을 생성하고 이를 이용하여 수중의 유기 오염 물질을 산화 분해시키는 장치이다. 이러한 시스템은 기존의 방법들과는 달리 수중에서 유기 오염 물질을 CO₂와 H₂O로 산화시키므로 슬러지로 인한 2차 오염의 문제가 없으며, 난분해성 물질이나 독성을 가진 물질의 처리에도 적용할 수 있다는 장점을 가진다.

반도체 광촉매인 TiO₂를 이용하는 고급산화법은 용액에 분산된 TiO₂

입자가 유기화합물의 광산화 반응에 촉매로 작용한다는 사실이 1976년 처음 알려진 이후로 광촉매를 용액상에 분산시킨 상태로 비교적 간단한 유기염소계 화합물에서부터 질소화합물, phenol 화합물, 제초제, 살충제 등과 같은 난분해성 유기물에 이르기까지 여러 가지 물질에 대한 분해 연구가 이루어져 왔다[1-6]. 그러나, 용액에 분산된 TiO₂ 입자의 분리 및 회수가 어렵다는 단점으로 인하여 Sabate 등[7]은 TiO₂ 입자를 유리 담체에 고정화하여 유기물질의 분해를 시도하였으며, 이후로 TiO₂ 입자의 고정화에 대한 많은 연구가 진행되고 있는 상태이다[8-11]. 하지만, 촉매 고정화로 인한 활성점의 감소, 그리고 물질전달 저항의 증가로 인한 반응물질의 흡탈착 속도 저하로 전체 반응 속도가 감소한다는 문제점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 세라믹막을 이용하여 용액에 분산된 촉매 입자를 효율적으로 분리 회수하는 장치가 개발되었

†E-mail: leeth@yonsei.ac.kr

으며, 이로부터 촉매 입자를 분산시킨 상태에서 유기물질을 분해 처리한 후 세라믹막을 통하여 분리 회수하는 방법이 상용화되었다[12-14].

그러나, 광촉매를 현탁하여 반응시키는 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템은 계의 복잡성과 공정에서의 비이상성으로 인하여 제거 효율을 완벽히 예측할 수 있는 모델식이 아직까지 제시되지 못하고 있다. 따라서, 광촉매를 이용한 산화시스템 공정의 모사를 위해서는 광촉매 반응 장치의 제거 효율을 실제에 가깝게 모사할 수 있는 도구가 필요하며 신경망은 이에 대한 해결책의 하나가 될 수 있다.

신경망은 인공지능 구현을 위한 기법의 하나로, 1949년 D. O. Hebb에 의하여 처음 제안된 후 M. Minsky, F. Rosenblatt, B. Widrow 등에 의하여 퍼셉트론(perceptron)이라 불리는 단일층의 구조를 갖는 인공 신경망이 구현되었으나, 이의 적용은 선형적으로 분리 가능한 문제에 국한되었다. 그 후 1970년대와 1980년대를 거치면서 수학적인 기초가 다져지고 다층의 신경망이 개발되면서 연구가 급속도로 확산되었으며, 이에 따라 이전의 이상적인 모델링으로는 해결할 수 없었던 비이상적인 여러 가지 문제를 해결할 수 있게 되었다[15-17]. 특히, 화학공학 분야에서는 화학공정의 모델링, 비선형 공정의 예측제어, 공정의 이상진단, 최적화 등에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[18-23]. 또한 환경공학 분야에서는 대기나 수질 오염의 예측 등에 활용하기 위한 연구가 이루어지고 있다[24].

본 연구에서는 신경망 중에서 가장 기본적인 오류역전파 신경망을 이용하여 현재 상태의 TiO₂와 UV, H₂O₂를 사용하는 광촉매 산화 시스템의 제거 효율 예측을 위한 모델을 구성하고 다양한 운전 변수에서 제거 효율을 예측하며, 이를 실험결과와 비교하여 신경망 모델의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 광촉매 산화 반응과 신경망 이론

2-1. 광촉매 산화 반응

수용액상에서 TiO₂와 UV에 의한 광촉매 산화 반응은 Fig. 1에서 보듯이 TiO₂ 입자의 band gap energy(=3.2 eV)보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(390 nm 이하)를 TiO₂ 촉매 입자가 흡수하여 생성된 전자(electron, e⁻)와 정공(hole, h⁺)의 반응에 의하여 발생한다[25, 26]. 광촉매에서 생성된 전자와 정공은 대부분 빠른 시간 내에 재결합하지만, 그렇지 않은 전자와 정공들은 촉매 표면에 흡착되어 있는 유기물이나 용존 산소 등과 산화 및 환원 반응을 하게 된다. 이러한 광촉매 산화 반응은 복잡한 radical 반응을 수반하기 때문에 아직까지 정확한 반응 경

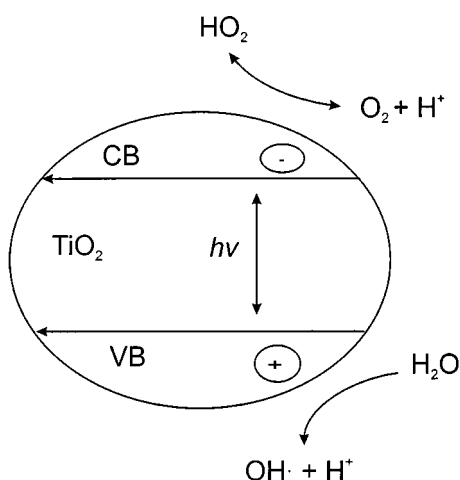
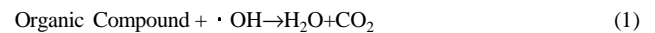


Fig. 1. Generation of primary radicals at surface of irradiated TiO₂ particles.

로가 밝혀지지는 않고 있지만, 아래의 반응 기구가 일반적인 광촉매 반응 기구로 현재 받아들여지고 있다[27].

자외선이 TiO₂ 입자에 bandgap 에너지보다 높은 에너지를 공급하면 전자가 채워져 있던 TiO₂의 valence band에서 전자가 방출되어 conduction band로 이동하게 되며, 동시에 TiO₂의 valence band에는 정공이 생성된다. 여기된 전자는 촉매의 표면에 흡착되어 있는 전자수용체인 산소와 반응하여 superoxide radical(O₂^{·-})을 생성하며, 계속하여 superoxide radical은 물분자와 반응하여 hydroxyl radical(OH·)을 생성한다. 이와 동시에 TiO₂의 표면에서 생성된 정공은 촉매에 흡착되어 있는 물분자나 hydroxyl 이온과 반응하여 hydroxyl radical을 생성하거나 유기화합물과 직접 반응하여 유기화합물을 분해하기도 한다. 이처럼 광촉매에서 생성된 전자와 정공은 모두 산화 및 환원 반응에 의하여 OH radical을 생성하게 되는데, Ollis 등은 이때 생성된 OH radical이 여러 가지 형태로 수종의 유기물과 반응하여 분해가 진행된다고 보고하였다[28]. Fig. 2는 이러한 반응 과정을 정리한 것이다.

위와 같은 과정을 통하여 광촉매에서 생성된 OH radical은 수종의 유기화합물을 CO₂와 H₂O로 분해하여 제거하게 된다.



2-2. 신경망

2-2-1. 신경망의 구조

신경망은 인체의 신경 세포에 대응하는 노드(node)들이 서로 복잡하게 연결되어 있는 구조를 가진다. 노드는 Fig. 3에서 보인 것처럼 입력

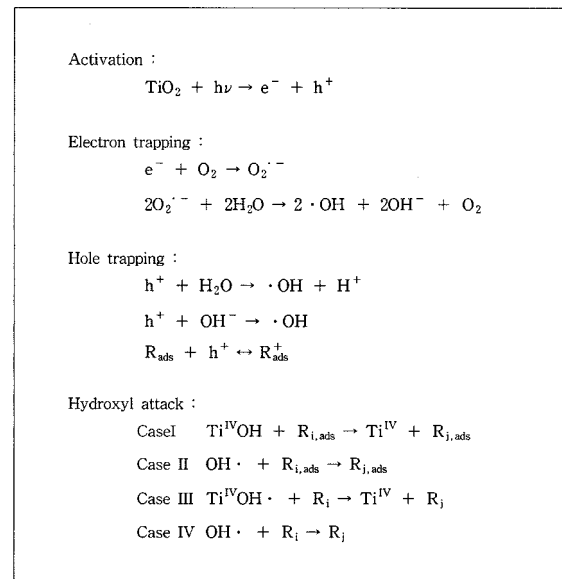


Fig. 2. The reaction scheme of TiO₂.

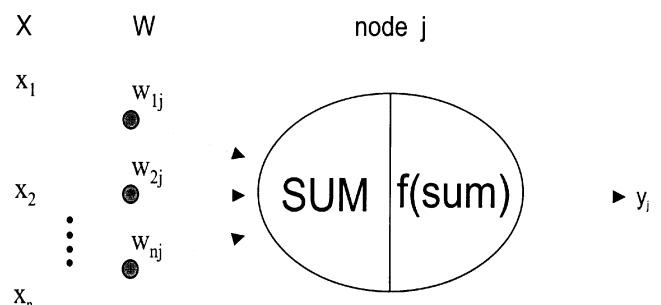


Fig. 3. Artificial neuron with activation function.

신호를 처리하여 결과값을 출력하는 신경망의 최소 단위이며, 각 노드에서 계산된 결과는 다음 층의 각 노드들로 전달된다. 이때 노드의 출력값은 식 (2)로 표현할 수 있다[15-17].

$$y_i = f\left(\sum_{i=1}^n x_i w_{ij}\right) \quad (2)$$

여기서 x_i 는 입력신호이며, w_{ij} 는 가중치, 그리고 f 는 활성화 함수를 의미한다.

신경망을 구성하는 층(layer)은 여러 개의 노드를 병렬로 나열하여 만들어진 집합체로, 하나의 층만으로 구성된 신경망을 단일층 신경망(single layer neural network)이라고 한다. 이에 비하여 다층의 신경망은 두 개 이상의 단일층으로 구성되며, 서로 다른 층에 속한 노드들 사이의 관계는 수치적으로 표현한 가중치를 이용하여 정의한다.

2-2-2. 신경망 학습

신경망은 학습이라는 가중치 수정 과정을 통하여 대상 시스템을 표현하게 되는데, 이때 사용하는 규칙을 학습법칙(learning rule)이라고 한다. 델타법칙은 이러한 신경망 학습법칙의 하나로 이를 이용한 신경망의 가중치 수정 과정은 다음과 같다.

먼저 식 (3)을 이용하여 노드의 출력값을 계산한 다음, 식 (4)로부터 가중치 수정을 위한 오차 δ 를 구한다. 또한 계산된 오차값 δ 와 식 (5)를 이용하여 새로운 가중치 값을 계산한다[29].

$$y_j = f\left(\sum_{i=1}^n x_i w_{ij}\right) \quad (3)$$

$$\delta = d_j - y_j \quad (4)$$

$$\bar{w} = \bar{w}(\text{old}) + \frac{\eta \delta \bar{x}}{|\bar{x}|^2} \quad (5)$$

여기서 x_i 와 w_{ij} 는 각각 j -노드의 입력신호와 가중치이며, η 는 0과 1사이의 값으로 학습상수이다.

2-2-3. 오류역전파 신경망

다층으로 구성된 오류역전파 신경망은 일반화된 델타법칙을 이용하여 신경망의 출력을 얻기 위한 순차진행(feed-forward)과 신경망의 가중

치를 변화시키기 위한 오류역전파(error-back-propagation)를 반복적으로 수행함으로써 각 노드간의 가중치를 얻게 된다[30, 31]. Fig. 4는 다층으로 구성된 신경망을 나타낸 것으로 식 (6)과 (7)은 이러한 다층의 신경망 순차진행에서 q - j -노드의 출력값과 여기에서 사용된 활성화함수이다.

$$\text{SUM}_{qj} = \sum_k x_{rk} w_{qkj} \quad (6)$$

$$y_{qj} = \frac{1}{1 + e^{-\text{SUM}_{qj}}} \quad (7)$$

여기서 x_{rk} 는 r - k -노드의 출력이고, 노드 w_{qkj} 는 r - k -노드와 q - j -노드 간의 가중치이다.

역전파의 경우에는 출력층과 중간층에 대하여 각각 식 (8)과 (9)를 이용하여 가중치 수정을 위한 δ 값을 얻으며, 식 (10)과 (11)로부터 가중치의 변화를 계산한다.

$$\text{Output layer } \delta_{pi} = y_{pi}(1 - y_{pi})(d_i - y_{pi}) \quad (8)$$

$$\text{Hidden layer } \delta_{qj} = y_{qj}(1 - y_{qj})\left(\sum_i \delta_{pi} w_{pij}\right) \quad (9)$$

$$\text{Output layer } \Delta w_{pij} = \eta \delta_{pi} y_{qj} \quad (10)$$

$$\text{Hidden layer } \Delta w_{qjk} = \eta \delta_{qj} y_{rk} \quad (11)$$

이러한 오류역전파와 신경망의 학습 방법은 적용범위는 넓지만 학습속도가 느리다는 단점이 있다. 따라서, 학습속도의 개선을 위하여 Rumelhart, Hinton, Williams 등은 식 (12)와 같은 가중치 변화방법을 제안하였다[15, 31].

$$\Delta w_{pij}(\text{new}) = \eta \delta_{pi} y_{qj} + \alpha \Delta w_{pij}(\text{old}) \quad (12)$$

여기서 α 는 모멘텀으로 가중치 변화의 경향을 유지하고 수렴속도를 증가시키게 된다.

3. 실험 및 모사방법

3-1. 실험장치

본 실험에서 사용한 반응 장치를 Fig. 5에 나타내었다. 반응기 (5)는

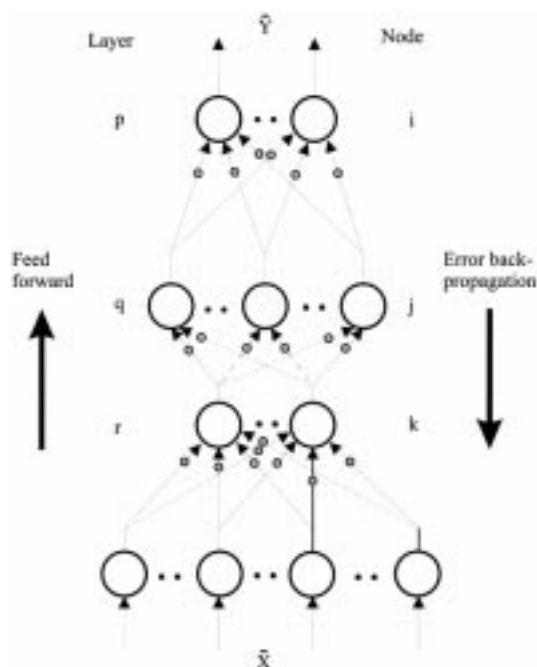


Fig. 4. Three-layer back propagation network.

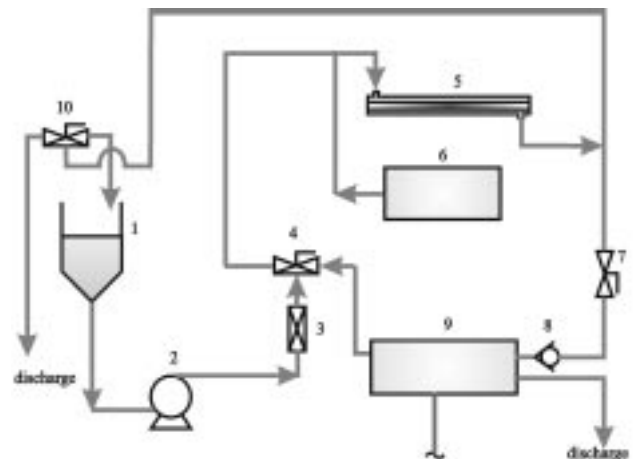


Fig. 5. Schematic diagram of UV/TiO₂/H₂O₂ system.

- | | |
|--------------------|---|
| 1. Tank | 6. H ₂ O ₂ input system |
| 2. Pump | 7. 2-way on/off valve |
| 3. Flow meter | 8. Check valve |
| 4, 10. 3-way valve | 9. TiO ₂ separation unit |
| 5. Reactor | |

Table 1. Specifications of UV/TiO₂/H₂O₂ system

Total sample batch volume	2.0 L
Effective reactor volume	0.126 L
Volumetric flow-rate	0.85-2.85 L/min
TiO ₂	Degussa P-25
UV wavelength	UV-C(254 nm)
UV lamp type	Straight
Lamp Power	30 W
UV output	10 W

annular 형태의 반응기로 스테인레스 관내에 자외선 투과를 위한 석영관이 있으며, 이 석영관 내에 자외선 램프가 설치되어 있다. 따라서, TiO₂ (Degussa P-25) 촉매를 현탁시킨 반응 용액은 석영관과 스테인레스관 사이로 흘러가며 자외선을 받아 반응을 하게 된다. 자외선 광원으로는 Straight type의 30W급 UV-C(254 nm)를 사용하였다. 포름산을 함유한 용액은 탱크(1)로 도입된 후, TiO₂를 첨가하고 교반하여 현탁시킨 다음 펌프를 이용하여 반응기 내부로 이송된다. 산화제로 과산화수소를 투입하는 경우에는 정량 펌프(6)에 의하여 일정한 시간동안 정해진 양의 과산화수소가 반응기내로 도입되는 흐름에 공급된다. 반응이 끝난 용액은 세라믹 필터를 이용한 촉매 회수 장치(9)에서 배출수와 촉매로 분리된다. 실험 중 시료는 밸브(10)를 통하여 채취한 다음 분석하였다. 이러한 실험 장치의 사양과 운전 조건은 Table 1에 정리하여 나타내었다.

3-2. 실험방법

본 실험에서 분해 대상 물질로는 포름산을 사용하였다. 포름산은 광분해 속도가 매우 빠르며 간단한 분자구조를 가지고 있을 뿐만 아니라 반응 후에 H₂O와 CO₂만을 생성하고 부산물을 생성하지 않는다는 장점이 있다. 또한 반응 경로를 쉽게 예측할 수 있으며 물에 대한 용해도가 크고 증기압이 낮아 실험에 있어서 오차를 최소화할 수 있다. 포름산을 함유한 반응 용액은 증류수를 이용하여 여러 농도로 제조하여 실험하였으며, 제조된 포름산 용액에 정해진 농도로 TiO₂ 분말을 현탁시켰다. 과산화수소를 사용하는 경우에는 반응의 시작과 동시에 일정량의 과산화수소를 정량 펌프에 의한 주입 장치를 이용하여 반응기로 도입되는 흐름에 공급하였다. 이후 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 전기전도도, 잔류 과산화수소의 농도 등을 측정하였다.

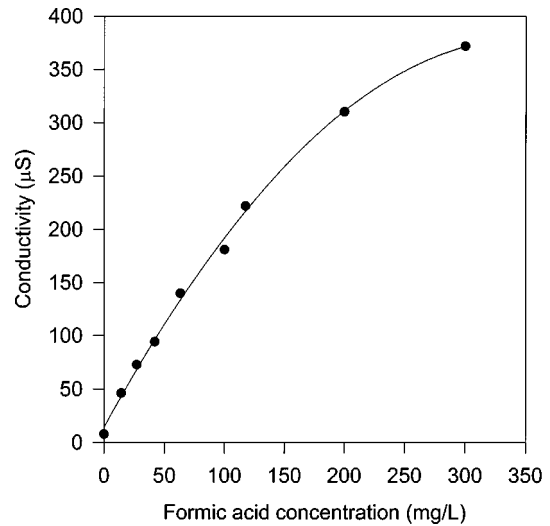
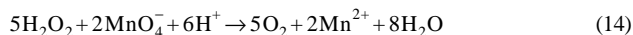
시간에 따른 포름산의 제거 효율에 영향을 미칠 수 있는 변수로서 반응시간, 촉매의 농도, 포름산의 초기 농도, 과산화수소의 투입량 등을 설정하였다. 따라서, 촉매의 농도, 포름산의 초기 농도, 과산화수소의 초기 농도를 변화시켜가며 반응 시간에 따른 시스템의 제거 효율을 측정하였다. 포름산의 제거 효율은 아래의 식 (13)을 이용하여 구하였다.

$$\text{Removal efficiency} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100(\%) \quad (13)$$

3-3. 분석방법

반응 용액에 잔류하는 포름산의 농도를 측정하기 위하여 전기전도도계(Metrohm 660 Conductometer, Swiss)를 사용하여 반응 용액의 전기전도도를 측정하였다. 반응이 진행되면 포름산이 분해되어 물을 생성하고 이로 인하여 용액의 전기전도도는 감소하게 된다. 따라서, Fig. 6의 포름산 농도에 따른 전기전도도 표준 곡선을 만들고 이를 이용하여 반응 후 포름산의 농도를 계산하였다. 포름산 용액의 전기전도도는 포름산 농도가 0-300 mg/L인 범위에서 농도와 선형적인 관계를 보였다.

또한 채취한 시료 중에 잔류하는 과산화수소의 농도는 0.01 N-KMnO₄로 적정한 후 다음의 화학반응식에 의하여 구하였다.

**Fig. 6. Electrical conductivity vs. formic acid concentration in water.**

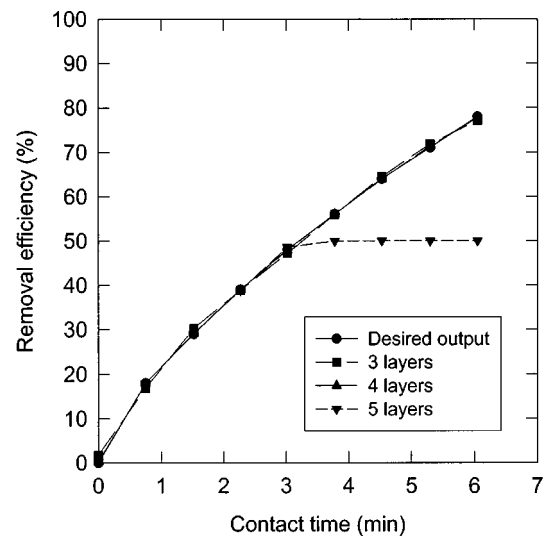
3-2. 신경망 학습 및 시스템의 제거 효율 예측

신경망은 일반화된 델타법칙을 사용한 오류역전파 신경망으로 구성하였으며, 수렴 속도의 증가를 위하여 가중치를 1로 갖는 bias 노드를 매 층마다 추가하는 bias 노드법과 이전의 가중치 변화를 고려하여 가중치를 수정하는 모멘텀 방법을 사용하였다. 이와 같이 구성된 신경망은 PC를 이용하여 실험자료를 학습하였다. 학습은 목표치와 신경망 출력치의 자승평균 오차(mean square error)가 더 이상 감소하지 않을 때까지 반복하였다. 또한 학습된 신경망을 이용하여 시스템의 운전 변수를 변화시켜가며 제거 효율을 예측하였으며, 이로부터 시스템 제거 효율에 대한 운전 변수의 영향을 살펴보았다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 제거 효율 곡선의 학습

신경망의 구조를 결정하기 위하여, 실험 결과 중 알맞은 제거 효율 곡선을 선정한 다음 중간층의 수를 변화시켜가며 학습시킨 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 모든 경우에 있어서 학습은 같은 가중치에서 시작하였으며, 학습상수 η 와 모멘텀 α 는 0.9과 0.7이었다. 신경망의 중간층을

**Fig. 7. Training data recall for various number of layers.**

각각 세 개, 네 개, 다섯 개의 층으로 구성하고 50,000회 이상 반복하여 학습시킨 경우, 전체층이 5층 이상이 되는 경우는 신경망이 잘 수렴하지 않았으나, 전체층이 4층으로 된 신경망이 가장 정확한 재현값을 보이면서 수렴함을 알 수 있었다.

신경망의 학습상수와 모멘텀을 결정하기 위하여 학습상수와 모멘텀을 변화시켜가며 같은 제거 효율 곡선을 50,000회 반복하여 학습시킨 뒤의 오차를 Table 2에 나타내었다. 학습상수가 0.9이고 모멘텀이 0.7일 때 신경망은 가장 적은 오차를 보였으며, 이때의 자승평균오차는 6.8300×10^{-4} 이었다. Fig. 8은 여러 가지 학습상수와 모멘텀에서 반복 회수에 따른 자승평균오차를 나타낸 학습곡선으로 학습상수와 모멘텀이 0.9와 0.7인 경우 반복 회수가 증가함에 따라 오차가 점점 감소하였다. 그러나,

Table 2. LMS errors for various momentums and training steps

		Momentum(α)			
		0.1	0.3	0.7	0.9
Training step (η)	0.1	1.2001E2	1.1832E2	1.1004E2	5.2710E3
	0.3	1.1088E2	1.0329E2	5.3730E3	3.3580E3
	0.7	6.1510E3	4.8640E3	2.5830E3	1.6590E3
	0.9	5.4220E3	4.0540E3	6.8300E4	4.2425E2

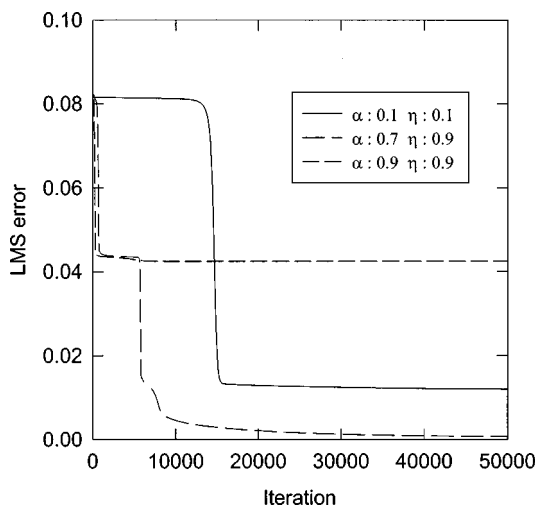


Fig. 8. Training curves for several momentums training step pairs.

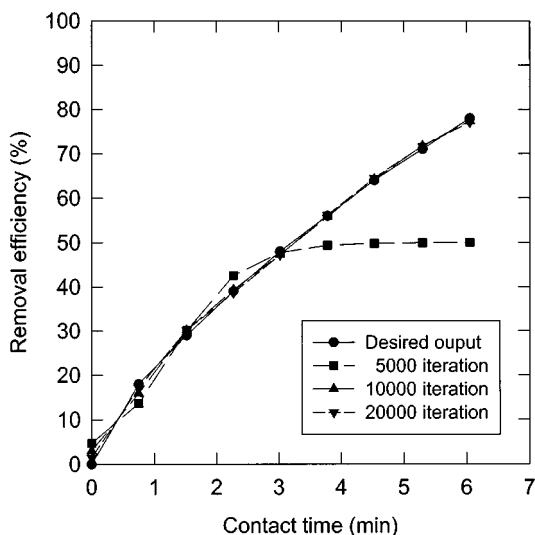


Fig. 9. Performance curve regeneration during the training(α : 0.7, η : 0.9).

학습상수와 모멘텀이 모두 0.9일 경우에는 신경망의 자승평균오차가 0.04이하로는 감소하지 않았으며 이에 따라 제거 효율 곡선을 제대로 학습할 수 없음을 알 수 있었다. 따라서, 제거 효율의 예측을 위한 신경망의 학습상수와 모멘텀은 0.9과 0.7로 하였다.

Fig. 9는 최종적으로 중간층을 셋으로 하고, 학습상수와 모멘텀을 0.9와 0.7인 경우 반복 회수에 따른 신경망의 출력 결과이다. 5,000회 반복에서는 제거 효율 곡선의 후반부를 제대로 학습할 수 없었으나, 10,000회 반복에서는 학습자료에 접근하고 반복 회수가 증가함에 따라 오차가 감소하며 20,000회 이상 반복함에 따라 제거 효율 곡선의 경향을 제대로 학습할 수 있었다.

4-2. 운전 조건의 학습

4-2-1. 촉매 농도의 변화

촉매 농도를 1.5, 2.0, 2.5 g/L로 변화시켜가며 제거 효율을 학습시킨 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 학습은 자승평균오차가 더 이상 감소하지 않을 때까지 반복하였으며, 학습자료는 포름산 농도 100 mg/L, 유속 1.9

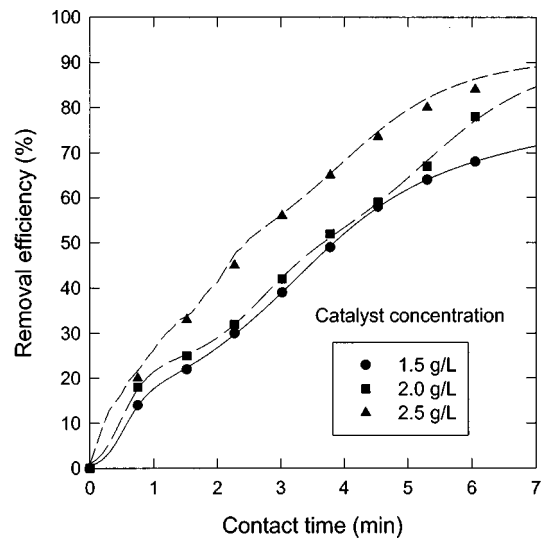


Fig. 10. Training data recall for various catalyst concentrations(formic acid 100 mg/L).

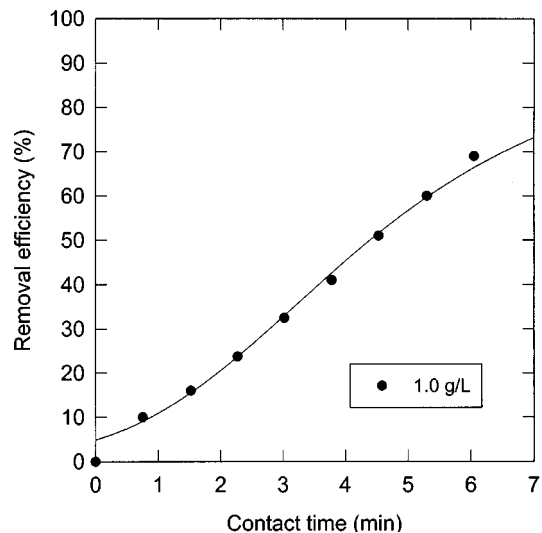


Fig. 11. Estimation of removal efficiency curve for catalyst concentration(formic acid 100 mg/L).

L/min의 조건에서 과산화수소를 사용하지 않았을 때의 실험자료를 사용하였다. 촉매 농도가 2.0 g/L, 1.5 g/L인 경우는 정확히 학습되었으나, 2.5 g/L인 경우는 2분 이하의 반응 시간에서 학습에 약간의 오차가 생김을 볼 수 있었다. 이것은 촉매 농도가 2.5 g/L인 경우가 다른 촉매 농도에 비하여 상대적으로 학습자료의 편차가 크기 때문으로 생각되며, 더 많은 학습자료를 사용할 경우 이러한 문제점은 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 11은 학습된 신경망을 이용하여 촉매 농도가 학습자료 범위 밖에 있는 1.0 g/L인 경우를 예측한 결과와 실험결과를 비교한 것이다. 반응 초기에 약간의 오차가 있었으나 반응 시간 전반에 걸쳐 자승평균오차가 10^{-2} 미만이므로 비교적 정확히 예측할 수 있음을 알 수 있다.

4-2-2. 포름산 초기 농도의 변화

포름산 초기 농도를 50, 100, 200 mg/L로 변화할 때 제거 효율을 학습시킨 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 학습은 자승평균오차가 더 이상 감소하지 않을 때까지 반복하였으며, 학습자료는 촉매 농도 2.0 g/L, 유속 1.9 L/min 조건에서 포름산의 초기 농도에 대한 과산화수소 투입량의 비

를 1:1로 하였을 때의 실험자료를 사용하였다. 신경망은 포름산의 초기 농도에 따른 제거 효율의 변화를 정확히 학습하는 것을 볼 수 있다.

이와 같이 학습된 신경망으로 포름산의 초기 농도가 150과 300 mg/L인 경우의 제거 효율을 예측하였으며, 이를 실험결과와 비교하여 Fig. 13에 나타내었다. 학습자료 영역내의 자료인 150 mg/L와 영역 밖의 300 mg/L의 경우 모두 약간의 오차가 있기는 하였지만, 자승평균오차가 10^{-2} 미만으로 실험치를 크게 벗어나지는 않았다.

4-2-3. 과산화수소 투입량의 변화

과산화수소 투입량을 변화시킬 때 제거 효율을 학습시킨 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 학습은 역시 자승평균오차가 더 이상 감소하지 않을 때까지 반복하였으며, 학습자료는 포름산 초기 농도 100 mg/L, 촉매 농도 2.0 g/L, 유속 1.9 L/min 조건에서의 실험자료를 사용하였다. 과산화수소의 투입량 50, 100, 200 mg/L의 경우 모두 정확히 학습한 것을 볼 수 있다.

이와같이 학습된 신경망을 이용하여 과산화수소의 투입량이 150 mg/L인 경우의 제거 효율을 예측하였으며, 이를 실험결과와 비교하여 Fig.

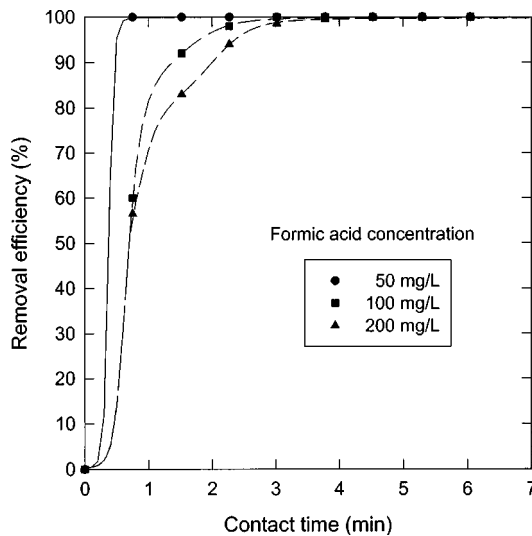


Fig. 12. Training data recalls for various formic acid concentrations (H_2O_2 dosage ratio 1:1, catalyst 2.0 g/L).

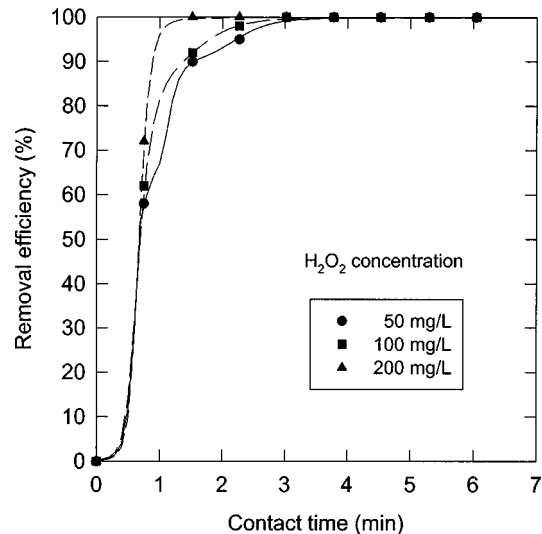


Fig. 14. Training data recalls for various H_2O_2 concentrations (formic acid 100 mg/L, catalyst 2.0 g/L).

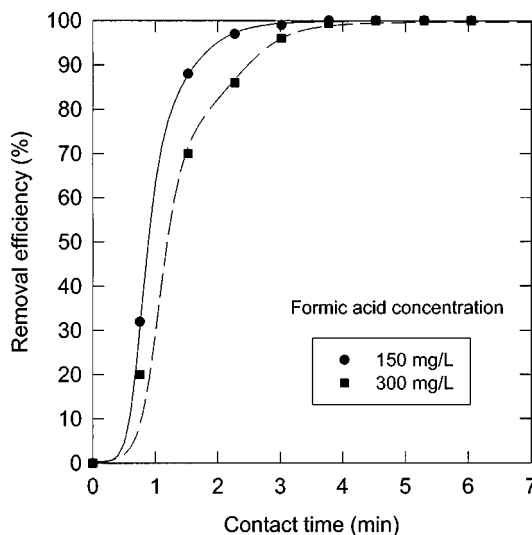


Fig. 13. Estimation of removal efficiency curve for various formic acid concentrations (H_2O_2 dosage ratio 1:1, catalyst 2.0 g/L).

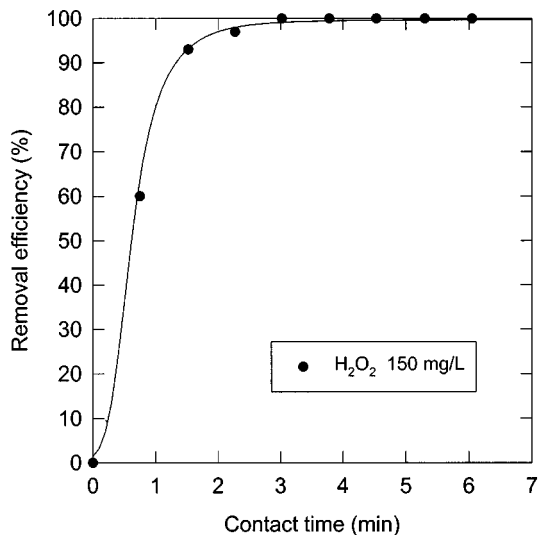


Fig. 15. Estimation of removal efficiency curve for H_2O_2 concentration (formic acid 100 mg/L, catalyst 2.0 g/L, H_2O_2 150 mg/L).

15에 나타내었다. 반응 전반에서 실험결과와 정확히 일치하여 신경망의 제거 효율 예측을 신뢰할 수 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에서 포름산의 제거 효율에 관한 실험 자료를 바탕으로 시스템에 대한 오류역전과 신경망 모델을 구성하고 이를 이용한 제거 효율의 학습 및 예측을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 4개 층으로 구성된 오류역전과 신경망은 학습상수(η)와 모멘텀(α)이 각각 0.9 및 0.7인 경우 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에서 포름산의 제거 효율을 가장 정확히 학습하였으며, 이때 자승평균오차는 6.8300×10^{-4} 이었다.

(2) 신경망 모델은 촉매 농도, 포름산의 초기 농도 및 과산화수소의 투입량 변화에 따른 제거 효율 곡선의 변화를 정확히 학습하였으며, 학습된 신경망을 이용하여 예측한 제거 효율은 실험결과와 잘 일치하였다. 이때, 신경망의 예측 결과와 실험결과의 최대 오차는 5% 미만이었다.

(3) 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에서 유기 오염 물질의 제거 효율을 예측하기 위한 모델로 오류역전과 신경망을 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

사용기호

e ⁻	: electron
h ⁺	: hole
w	: weight
x	: input signal [-]
y	: neuron output [-]

그리스 문자

α	: training momentum constant [-]
η	: training step constant [-]

하첨자

i, j, k	: node order
p, q, r	: layer order

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 한밭대학교 환경개선행 신소재 개발센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Pruden, A. L. and Ollis, D. F.: *Journal of Catalysis*, **82**, 404(1983).
2. Kraeutler, B. and Bard, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(19), 5985 (1978).
3. Matthews, R. W.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **80**, 457(1984).

4. Piccinini, P., Minero, C., Vincenti, M. and Pelizzetti, E.: *Catalysis Today*, **39**, 187(1997).
5. Augugliaro, V., Loddo, V., Marei, G., Palmisano, L. and López-Muñoz, M. J.: *J. of Catalysis*, **166**, 272(1997).
6. Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., Serpone, N. and Hidaka, H.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **109**, 177(1997).
7. Sabate, J., Anderson, M. A., Kikkawa, H., Edwards, M. and Hill Jr., C. G.: *J. of Catalysis*, **127**, 167(1991).
8. Nogueira, R. F. P. and Jardim, W. F.: *Solar Energy*, **56**(5), 471(1996).
9. Tennakone, K., Tilakaratne, C. T. K. and Kottegoda, I. R. M.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **87**, 177(1995).
10. Byrne, J. A., Eggins, B. R., Brown, N. M. D., McKinney, B. and Rouse, M.: *Applied Catalysis B: Environmental*, **17**, 25(1998).
11. Sirisuk, A., Hill Jr., C. G. and Anderson, M. A.: *Catalysis Today*, **54**, 159(1999).
12. Butters, et al.: U. S. Patent, 5,462,674(1995).
13. Butters, et al.: U. S. Patent, 5,554,300(1996).
14. Butters, et al.: U. S. Patent, 5,589,078(1996).
15. Wasserman, P. D.: "Neural Computing(Theory and Practice)," Van Nostrand Reinhold, NY(1989).
16. Khanna, T.: "Foundations of Neural Networks," Addison-Wesley, NY (1990).
17. Caudill, M. and Butler, C.: "Understanding Neural Network(computer explorations)," MIT Press(1992).
18. Ungar, L. H., Powell, B. A. and Kamens, S. N.: *Computers Chem. Engng.*, **14**, 561(1990).
19. Bhat, N. and McAvoy, T. J.: *Computers Chem. Engng.*, **14**, 573(1990).
20. Ydstie, B. E.: *Computers Chem. Engng.*, **14**, 583(1990).
21. Psychogios, D. C. and Ungar, L. H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2564 (1990).
22. Lee, W. J., Kim, S. J., Shul, Y. G. and Lee, T. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 610(1995).
23. Himmelblau, D. M.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 373(2000).
24. Sohn, S. H., Oh, S. C. and Yeo, Y. K.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 382(1999).
25. Matthews, R. W.: *Wat. Res.*, **20**, 569(1986).
26. Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates Jr., J. T.: *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
27. Sakata, T.: "Photocatalysis: Fundamentals and Applications," ed. Serpone, N. and Pelizzetti, E., John Wiley & Sons, Inc., New York, 311 (1989).
28. Turchi, C. S. and Ollis, D. F.: *J. of Catalysis*, **122**, 178(1990).
29. Widrow, B. and Stearns, S.: "Adaptive Signal Processing," Prentice-hall, Englewood Cliffs, NJ(1985).
30. Leonard, J. A. and Kramer, M. A.: *Computers Chem. Engng.*, **14**, 337 (1990).
31. Rumelhart, D. E., Hilton, G. E. and Williams, R. J.: "Parallel Distributed Processing," Cambridge, MA(1986).