

광분해반응을 통한 MTBE 제거에 대한 통계적 최적화 연구

The Study of Statistical Optimization of MTBE Removal by Photolysis(UV/H₂O₂)

천석영¹⁾ · 장순웅[†]

Chun, Sukyoung · Chang, Soonwoong

ABSTRACT : This study investigate the use of ultraviolet(UV) light with hydrogen peroxide(H₂O₂) for *Methyl Tert Butyl Ether*(MTBE) degradation in photolysis reactor. The process in general demands the generation of OH radicals in solution at the presence of UV light. These radicals can then attack the MTBE molecule and it is finally destroyed or converted into a simple harmless compound. The MTBE removal by photolysis were mathematically described as the independent variables such as irradiation intensity, initial concentration of MTBE and H₂O₂/MTBE ratio, and these were modeled by the use of response surface methodology(RSM). These experiments were carried out as a Box-Behnken Design(BBD) consisting of 15 experiments. Regression analysis term of Analysis of Variance(ANOVA) shows significantly p-value(p<0.05) and high coefficients for determination values(R²=94.60%) that allow satisfactory prediction of second-order regression model. And Canonical analysis yields the stationery point for response, with the estimate ridge of maximum responses and optimal conditions for Y(MTBE removal efficiency, %) are $x_1=25.75$ W of irradiation intensity, $x_2=7.69$ mg/L of MTBE concentration and $x_3=11.04$ of H₂O₂/MTBE molecular ratio, respectively. This study clearly shows that RSM is available tool for optimizing the operating conditions to maximize MTBE removal.

Keywords : MTBE, UV/H₂O₂, Optimization, Response surface methodology

요 지 : 본 연구는 UV와 H₂O₂를 통한 광분해 반응기에서의 *Methyl Tert Butyl Ether*(MTBE) 제거에 대해 조사하였다. 이 공정은 일반적으로 UV의 존재 하에 수용액 상에 생성되는 OH 라디칼을 요구하며, 이 라디칼들은 MTBE 분자를 공격하여 최종적으로 파괴하거나 무해한 단순 화합물로 전환시킨다. 반응들은 조사강도, MTBE 초기농도와 H₂O₂/MTBE비의 독립변수를 수학적으로 표현하였고, 반응표면법(Response Surface Methodology; RSM)을 사용하여 모델화하였다. 이 실험들은 Box-Behnken Design(BBD)를 통한 15개의 실험을 포함하여 실시하였다. ANOVA의 회귀분석 항은 유의한 p-value(p<0.05)와 높은 결정계수(R²=94.60%)를 나타내어 2차 회귀모델의 예측이 적절한 것으로 나타났다. 그리고 반응에 대한 정준분석을 통해 예측된 Y에 대한 최적 반응과 최대반응의 예측된 농도를 통해 최적조건은 각각 조사강도인 $x_1=25.75$ W, MTBE 초기농도의 $x_2=7.69$ mg/L 와 H₂O₂/MTBE비인 $x_3=11.04$ 로 관찰되었다. 본 연구는 RSM이 MTBE 제거의 최대화와 운전조건의 최적화에 적용하기에 알맞은 것으로 나타났다.

주요어 : MTBE, UV/H₂O₂, 최적화, 반응표면분석법

1. 서 론

가솔린의 옥탄가 향상과 무연휘발유를 얻기 위한 목적으로 사용되는 *Methyl Tert Butyl Ether*(MTBE)는 자동차 배출가스의 일산화탄소(Carbon monoxide; CO)와 탄화수소(Hydro carbon; HC)를 감소시켜 환경 친화적인 첨가제로서 사용되었다(조기철 등, 2008). 이런 MTBE의 오염이 가장 우려되는 곳은 유류저장탱크나 수송관으로 전국적으로 주로 지하에 설치되어 있다. 주유소 설치 자유화에 따른 유류저장탱크의 증가는 유류저장탱크 주변의 토양과 지하수가 오염될 우려의 높였으며, 현재 국내의 토양 및 지하수도 상당량의 오염의 진행이 예상되고 있다(김미경 등, 2004).

MTBE의 용해도는 물에 대해 25°C에서 48g/L 이상으로 높고 지하에서 매우 빠르게 확산되며 토양으로 누유될 경우, 지하수를 오염시켜 식수원으로 이용이 불가능하게 되는 문제를 야기한다(안상우 등, 2010a; Son, 2007). 이러한 MTBE는 USEPA의 발암물질 규제기준으로 B2급에 속한다(Son, 2007; Cooney, 1997). 이에 MTBE의 심각성을 인식하고 토양 및 지하수에서의 처리를 위한 다양한 연구가 진행되고 있다(Alexander 등, 2002).

MTBE의 물리적 처리에는 air stripping과 활성탄 흡착 등이 수중의 MTBE 처리에 사용되고 있지만 MTBE의 높은 수용해도 때문에 적용이 제한적이다. 또한 화학적으로 ether(C-O-C) 결합으로 인해 난분해성 물질로 분류된다

1) 비회원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 박사과정

† 정회원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 교수(E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr)

(White 등, 1996). MTBE의 제거에 가장 능동적으로 접근 가능한 공법 중의 하나가 광원에 의한 직접적인 분해와 OH 라디칼에 의한 간접적인 산화가 주요 기작인 UV/H₂O₂을 이용한 공정이다(Stephen 등, 2000).

이런 UV/H₂O₂ 공정의 성능은 여러 변수들에 의해 영향을 받으며, 이러한 문제를 해결하기 위해 공정의 성능이 최대가 될 수 있는 주요 변수들의 수준을 결정하여 최적화하는 다양한 연구가 보고되고 있다(Alexander 등, 2002; 안상우 등, 2009). UV/H₂O₂ 공정의 최적화에 있어서는 경제적 부분의 적용이 매우 큰 비중을 차지하고 있으며, 그에 따른 OH라디칼의 생성에 대한 특성화를 규명하는 것이 중요하다. OH라디칼의 생성에 대한 광원과 촉매의 양 등의 산정 이 그 예가 될 수 있다.

본 연구에서는 신뢰성이 있는 공정의 효율을 예측하기 위해 통계학적 반응표면분석법(Response Surface Methodology; RSM)을 적용하여 인자에 따른 반응의 결과를 수식화하거나 이론적인 제거 모형을 도출하고자 한다. 이와 같이 정량적으로 규명이 불합리한 요소들을 제거하고 광분해 반응에 따른 난분해성 물질의 제거율을 예측하기 위하여 기존의 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화하거나, 이론적인 광분해 반응 모형연구에 적용이 용이한 것이 반응표면분석법이다.

따라서 본 연구에서는 각 인자의 영향을 알아보기 위하여 문헌 및 전실험(pretest)을 통하여 각 인자의 조건에 따른 영향을 파악하였다. 이를 토대로 반응표면분석법에 도입하기에 적절한 공정변수의 중위값, 최소값과 최대값을 결정하였다. 공정변수는 조사강도, MTBE의 초기농도와 공정상의 H₂O₂의 양으로 설정하였고, 반응변수는 MTBE의 제거율에 대해 적용하였다. 반응표면분석법을 통해 회귀분석과 분산분석을 실시하였으며, 공정의 최적화를 위해서 정준분석과 능선분석을 통한 최적조건의 도출을 실시하였다.

2. 연구방법

2.1 반응표면분석법의 개념

반응표면분석에서는 반응표면에 대한 적절한 통계적 모형을 가정하고, 독립변수의 여러 조건에서 실험을 수행하여 데이터를 얻은 후에 회귀분석을 통하여 반응표면을 추정한다. 추정된 반응표면식을 이용하여 독립변수의 변화에 따른 반응변수의 변화 정도를 분석하는 민감도 분석을 행할 수 있고, 반응변수를 최대(소)화하는 독립변수의 수준조합을 찾아내어 제품 및 공정의 최적화를 꾀할 수 있다(이승훈, 2006; 유승호 등, 2008). 반응표면분석법에서의 반응표면식

의 근사적인 모형을 상정한 후 결합결여검정을 통하여 모형식의 적합성을 평가한다. 반응표면분석에서는 근사적인 모형으로 1차 모형 혹은 2차 모형을 사용한다. 예를 들어서, 독립변수가 둘인 경우에 1차 모형은 식 (1)과 같이 표현되며 2차 모형은 1차 모형에 제곱항이 추가되어 식 (2)와 같이 표현된다(안상우 등, 2010b).

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \beta_{12} x_{1i} x_{2i} + \epsilon_i \quad (1)$$

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \beta_{11} x_{1i}^2 + \beta_{22} x_{2i}^2 + \beta_{12} x_{1i} x_{2i} + \epsilon_i \quad (2)$$

2.2 BBD(Box-Behnken Design)를 이용한 실험계획법

BBD는 1차, 2차항을 효율적으로 추정하고자 할 때, 모든 요인들이 동시에 낮은 수준 혹은 높은 수준이 아니라는 것을 확신할 때, 모든 실험이 안정된 공정영역에서 이루어질 때 활용하는 방법이다. BBD는 중심합성법과 다르게 축점을 제외한 수행점을 기본으로 하여 수행된다. 독립인자는 조사강도, MTBE의 초기 농도, H₂O₂/MTBE의 첨가비로 3가지 인자를 바탕으로 수행됐다. BBD를 통해 각 인자별 영향과 P-value, 반응표면도(Response Surface plot) 및 최적영역을 도출하였다. 도출된 P-value는 0.05 보다 작을 경우에 해당하는 독립변수가 반응변수에 대한 유의성이 있는 것으로 판단할 수 있으며 F-value의 크기에 따라 반응에 주는 영향을 정량적으로 파악하여 각 인자들의 영향 및 상호작용 등을 알 수 있다(안상우 등, 2010b).

BBD는 실험횟수가 적기 때문에 요인 수가 같은 경우 중심합성설계보다 실험비용이 저렴한 장점이 있다. 하지만 관심영역이 꼭지점일 경우에는 사용할 수 없다(이승훈, 2006). 통계적 최적화를 위하여 Minitab Release 14.2, Minitab Inc., U.S.A.를 이용하여 실험설계를 실시하였다. 설계된 실험순서는 랜덤화하여 실험에 포함되지 않은 인자의 효과를 줄이는 역할을 한다. 특히 일반적으로 반응시간의 영향을 받는

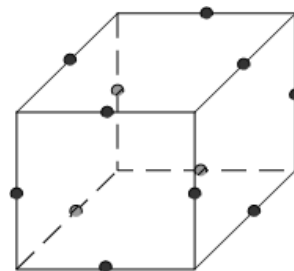


그림 1. Box-Behnken method(BBD) 실험설계도

표 1. BBD를 통한 실험계획법

Std Order	Coded Factor			Uncoded Factor		
	X ₁ ^(a)	X ₂ ^(b)	X ₃ ^(c)	x ₁ ^(A)	x ₂ ^(B)	x ₃ ^(C)
1	-1	-1	0	6	5	8
13	0	0	0	18	7.5	8
6	1	0	-1	30	7.5	4
2	1	-1	0	30	5	8
3	-1	1	0	6	10	8
14	0	0	0	18	7.5	8
15	0	0	0	18	7.5	8
5	-1	0	-1	6	7.5	4
9	0	-1	-1	18	5	4
12	0	1	1	18	10	12
10	0	1	-1	18	10	4
7	-1	0	1	6	7.5	12
8	1	0	1	30	7.5	12
4	1	1	0	30	10	8
11	0	-1	1	18	5	12

- a) Irradiation intensity, b) Initial concentration of MTBE,
- c) H₂O₂/MTBE molecular ratio
- A) Irradiation intensity(watt of UV-A)
- B) Initial concentration of MTBE(mg/L)
- C) H₂O₂/MTBE molecular ratio

공정의 경우에 랜덤화가 필수적이다(이승훈, 2006; 안상우 등, 2010b). BBD를 통해 도출된 실험설계는 그림 1과 표 1에 나타내었으며, 실험점의 12회 실험과 중점조건의 반복을 통해 실험상의 오차를 줄이는 반복실험 3회를 추가하여 총 15회의 실험설계를 실시하였다.

2.3 광분해 실험조건

실험에 사용된 MTBE(HPLC grade)와 H₂O₂(30% w/w)는 Sigma Aldrich(USA)사의 시약을 사용하였다. 반응기는 MTBE의 휘발성을 고려하여 회분식반응기를 사용하였고 타원형 반응부의 UV lamp는 Philips사의 TL 6W/05(UV-A, H: 22.5cm)를 사용하였다. UV lamp의 선택은 UV-C를 사용할 경우 MTBE의 제거가 매우 빠르게 일어나 공정상의 인자별 영향을 고려하기 어려워 UV-A를 사용하였다. 본 연구의 광분해 실험조건은 표 2에 나타내었다.

표 2. 광분해 실험조건

Parameter	Value
Reactor total volume	1.5 L
Sample volume	1.0 L
UV lamps, UV-A(320< λ <400nm)	6W/1ea
Reaction time	240min
Mean Temperature	25°C

3. 결과 및 고찰

3.1 공정 영향인자에 대한 평가

공정 영향인자에 대한 제거특성을 살펴보기 위하여 다양한 조건에서의 MTBE 제거율을 비교평가 하였다. 공정의 제거율에 영향이 큰 인자인 조사강도와 MTBE의 초기농도, H₂O₂/MTBE의 첨가비에 따른 MTBE의 제거효율을 살펴보기 위하여 그림 2와 그림 3과 같이 나타내었다. 그림 2는 MTBE 초기농도와 조사강도에 따른 MTBE 제거율에 대한 그림이다. H₂O₂/MTBE의 첨가비는 8로 고정하여 적용하였으며, 조사강도가 높고 초기농도가 낮을수록 MTBE 농도의 저감이 높게 나타났다. 특히, UV 조사를 하지 않고 H₂O₂를 단독으로 첨가한 경우는 H₂O₂/MTBE의 첨가비에 관계없이 제거율이 거의 나타나지 않았다. UV/H₂O₂ 공정은 UV 단독

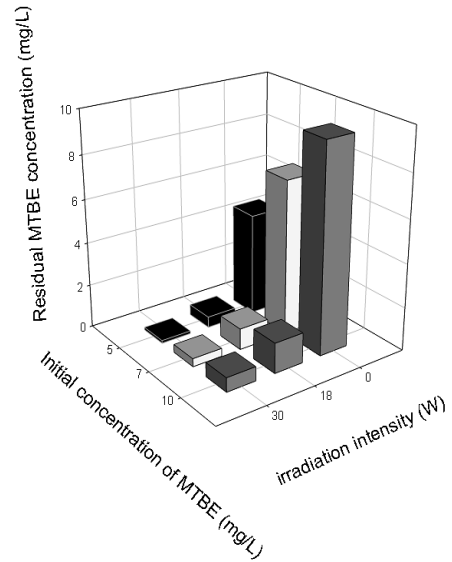


그림 2. MTBE 초기농도와 조사강도에 따른 MTBE 저감

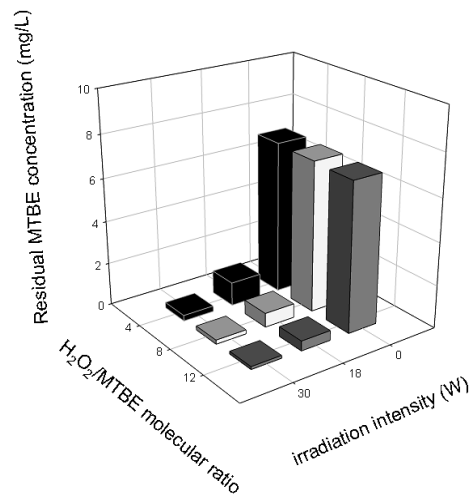
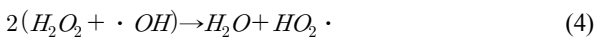


그림 3. H₂O₂/MTBE의 첨가비와 조사강도에 따른 MTBE 저감

또는 H₂O₂ 단독으로 적용할 경우 MTBE의 제거율이 10% 이하인 것으로 보고되었으며(Paulette 등, 2000), Yeh 등(1995)과 Schuchmann 등(1973)의 연구결과에서도 UV 단독에 의한 MTBE 분해가 어려워 산화제의 추가에 의한 제거가 유리하다고 보고되었다. 이는 UV-A를 이용한 MTBE의 제거에 H₂O₂의 농도가 중요한 인자임을 나타낸다.

그림 3은 조사강도와 H₂O₂/MTBE의 첨가비에 따른 그림으로 MTBE의 초기농도는 7.5mg/L으로 고정하여 적용하였다. UV 조사와 H₂O₂가 함께 적용된 경우는 MTBE 초기농도의 거의 대부분이 제거되는 것으로 나타나 고급산화공정의 특성상 OH 라디칼의 생성에 직접적인 인자인 UV조사와 H₂O₂의 첨가가 중요한 요인인 것으로 판단된다.

이는 Liang 등(1999)과 Karpel 등(1994)의 연구결과인 MTBE의 제거에 있어 H₂O₂의 사용에 따른 OH 라디칼의 생성이 제거율을 향상시키는 중요한 공정변수라는 내용과 일치한다. 이는 반응기작과 부합되는 내용으로 Clarke 등(1982)과 Glaze 등(1987)에 따르면 UV/H₂O₂ 공정의 주요기작은 식 (3)~(6)과 같이 UV조사를 통해 H₂O₂의 O—O 결합을 깨뜨려 OH 라디칼을 생성하는 것이다. 이렇게 생성된 OH 라디칼은 유기물을 산화시키고 다른 수산기(hydroxyl)와 OH 라디칼로 재결합하거나 H₂O₂와 연쇄적인 반응을 한다.



UV/H₂O₂를 사용한 MTBE 처리에 있어서 그림 2와 그림 3의 결과를 통해 H₂O₂/MTBE의 첨가비와 UV 조사강도가 중요한 인자들로 나타났다. UV/H₂O₂ 공정은 조건에 따른 효율의 차이가 크고 조사강도에 따라 소모되는 전기적 에너지에 따른 경제성이 중요하다. 따라서 UV/H₂O₂ 공정의 최적화는 MTBE의 제거효율뿐만 아니라 경제적 효율을 위한 중요한 사안이다.

3.2 MTBE 제거율에 따른 반응모델 추정

실험계획법에 의해 설정된 조합에 따라 MTBE의 제거율을 표 3에 나타내었다. 이 자료를 기준으로 하여 회귀분석과 분산분석을 실시하였다. 표 1에서 제시한 변수들의 기본단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 코드화시켜 통일된 독

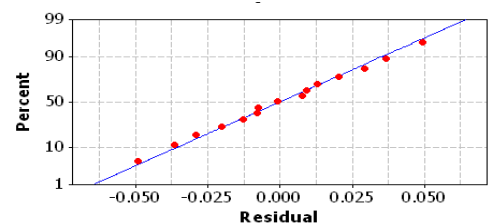
립변수들로 적용하여 각 반응 Model을 산출하였다.

MTBE의 제거율(%)을 기준으로 분석한 회귀분석 결과 결정계수(R²)는 각각 94.60%, 수정 결정계수(R²_{Adj})는 84.90%로 분석되었다. 도출된 결정계수는 선형회귀모형의 독립변수들에 의하여 반응변수의 변동을 설명하는데 설명력이 큰 것으로 나타났다. 수정결정계수는 종속변수와 관계없는 독립변수에 의한 결정계수 값의 증가를 고려하기 위한 것으로 모형의 유효성을 평가할 때보다는 회귀모형에 추가적인 독립변수의 포함여부를 결정하기 위해 많이 사용되어 진다. 수정결정계수는 0에 가까우면 추정된 회귀직선이 자료를 잘 설명하지 못하는 것을 의미하고 1에 가까울수록 추정된

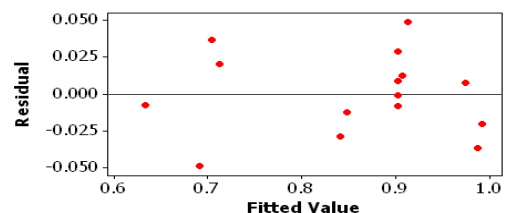
표 3. 실험계획법 결과

Std Order	Coded Factor			Response Y ^d
	X ₁ ^{a)}	X ₂ ^{b)}	X ₃ ^{c)}	
1	-1	-1	0	73.2
13	0	0	0	90.2
6	1	0	-1	96.2
2	1	-1	0	95.1
3	-1	1	0	74.1
14	0	0	0	89.5
15	0	0	0	91.2
5	-1	0	-1	62.5
9	0	-1	-1	83.6
12	0	1	1	92.0
10	0	1	-1	81.2
7	-1	0	1	64.2
8	1	0	1	98.2
4	1	1	0	97.2
11	0	-1	1	93.2

- a) Irradiation intensity, b) Initial concentration of MTBE,
- c) H₂O₂/MTBE molecular ratio
- d) Removal efficiencies of MTBE(%)



(a) Normal probability plot of the residuals



(b) Residuals versus the fitted values

그림 4. 잔차분석 결과

회귀평면이 데이터를 잘 설명하고 있음을 의미한다(이승훈, 2006).

분석된 모형의 정규성을 알아보기 위해 잔차분석을 실시하였다. 잔차분석을 실시한 결과 잔차 정규 확률도(Normal probability plot of the residuals; (a))의 데이터들이 선형에 거의 일치하는 것으로 나타나 정규성을 만족하고 있으며 잔차 대 적합치(Residuals versus the fitted values; (b))에는 특별한 패턴이 나타나지 않으므로 등분산성을 만족하고 있다(그림 4).

BBD를 이용하여 분석한 회귀 및 분산분석 결과(표 4, 표 5), 분산분석의 회귀분석(Regression)항의 P-value가 0.002로 나타나 도출된 회귀분석의 예측이 유의성을 띠고 있는 것으로 나타났다. 전체적인 모형의 반응은 일차항(선형)에 기인하는 것을 알 수 있으며(Linear F=53.34), 이를 통하여 회귀분석 상의 조사강도와 H₂O₂항이 높은 유의성을 가지는 것으로 나타났다. 그 중 조사강도의 영향이 가장 큰 것으로 판단되며(P<0.0001) 순수이차항이나 교차항의 경우는 모형에 대한 유의성이 낮다(P>0.05). 분석에 따른 모형식은 유의

성을 나타내는 항만을 포함하여 식 (7)에 나타내었다. 일반적으로 P값의 유의성 여부를 결정짓는 수치는 95% 신뢰구간에 대한 적용이어서 0.05를 기준으로 적용한다. 때문에 P값의 유의성을 결정짓는 0.05는 절대적인 것이 아닌 통계학적인 상대적 비교 기준이다. X₁X₃의 교호항의 경우 P=0.066으로 0.05에 근접한 결과가 나와 모형식의 적용성을 높이기 위해 추가하였다.

$$Y = 0.11X_1 + 0.059X_3 - 0.051X_1^2 - 0.033X_1X_3 + 0.896 \quad (7)$$

각 인자의 영향을 보다 시각적으로 표현하기 위하여 반응표면도로 나타내었다(그림 5). 조사강도가 높아질수록 제거율이 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 회귀분석 상의 UV항이 P<0.0001로 매우 높은 유의성을 띠는 반면 선형항

표 4. 회귀분석 결과

Term	Coef ^{a)}	SE Coef ^{b)}	T ^{c)}	P ^{d)}
Constant	0.896	0.016	55.582	0.000
X ₁	0.110	0.010	11.164	0.000
X ₂	-0.004	0.010	-0.367	0.729
X ₃	0.059	0.010	5.936	0.002
X ₁ ²	-0.051	0.015	-3.503	0.017
X ₂ ²	-0.012	0.015	-0.837	0.441
X ₃ ²	-0.009	0.015	-0.631	0.556
X ₁ X ₂	0.009	0.014	0.627	0.558
X ₁ X ₃	-0.033	0.014	-2.345	0.066
X ₂ X ₃	0.003	0.014	0.215	0.838

^{a)}Coef : Coefficients of each term in regression equation
^{b)}SE Coef : Coefficients of standard error
^{c)}T-value : Coef/SE Coef ratio
^{d)}P-value : defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

표 5. 분산분석 결과

Source	DF ^{a)}	Seq SS ^{b)}	F ^{c)}	P ^{d)}
Regression	9	0.139	19.85	0.002
Linear	3	0.125	53.34	0.000
Square	3	0.010	4.23	0.077
Interaction	3	0.005	1.98	0.236
Residual Error	5	0.004		

^{a)}DF : Degree of freedom
^{b)}Seq SS : Sequential sum of squares
^{c)}F-value : MSR/MSE
^{d)}P-value : defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

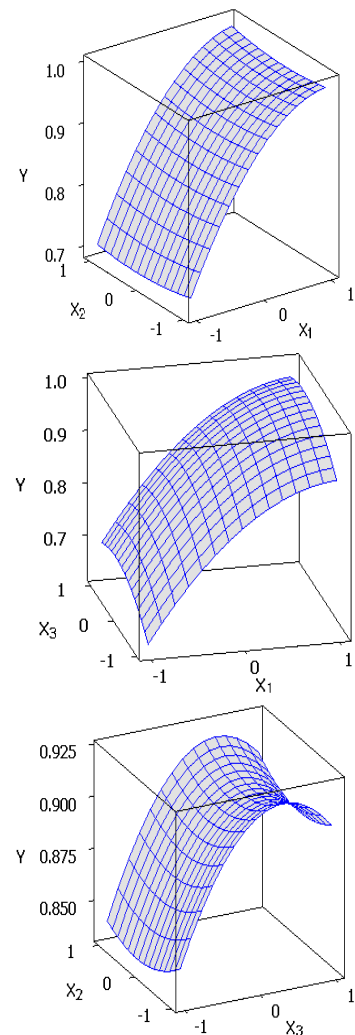


그림 5. 실험계획에 따른 MTBE 제거율의 반응표면도

X₁ : Irradiation intensity
X₂ : Initial concentration of MTBE
X₃ : H₂O₂/MTBE molecular ratio
Y : Removal efficiencies of MTBE (%)

의 MTBE 초기농도의 경우는 $P=0.729$ 로 모형의 변동에 영향이 없기 때문이다. $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비와 MTBE 초기농도 조건의 변화에 따른 제거율의 변동 영향은 $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비가 증가될수록 제거율이 증가하는 것으로 나타났다.

조사강도와 $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비의 변화에 따른 MTBE의 제거율에 대한 영향은 $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비와 조사강도가 어느 정도의 교호작용을 보이는 것으로 판단된다. 조사강도와 $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비가 증가할수록 MTBE의 제거율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 회귀분석상의 조사강도와 $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비의 교호항의 유의성이 $p=0.066$ 으로 0.05에 근접하여 어느 정도의 유의성을 보이는 것을 통하여 알 수 있다. 이 표면도의 형태는 분산분석 상의 선형항(Linear)이 모형의 반응을 주도하기 때문에 일차항 중에 가장 유의성이 큰 조사강도의 영향으로 $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비 조건보다 조사강도의 증가에 민감하게 반응한 것으로 나타났다.

3.3 최적반응조건의 도출

공정의 효율 최대화와 최적조건을 도출하기 위해 반응변수와 독립변수 간의 상호작용에 의한 오차들을 고려하여 각 인자들의 정상점을 찾아주는 정준분석(canonical analysis)을 실시하였다(표 6). 이를 통하여 각 인자의 고유값(Eigenvalue)을 얻고 각 인자에 해당하는 고유값의 부호가 모두 동일하게 (-)인 것으로 보아 반응은 최대점(maximum response)으로 나타났으며 능선분석을 통하여 최적조건 및 운전조건을 나타내었다(표 7).

능선분석을 통해 도출된 최적조건은 Code화 기준으로 조사강도(X_1) = 0.646, MTBE 초기농도(X_2) = 0.077, $H_2O_2/$

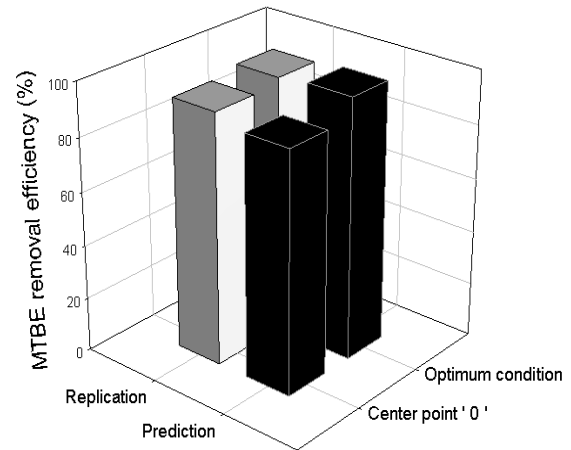


그림 6. 최적조건과 중위수 조건(Center point '0') 재현성 실험

MTBE의 첨가비(X_3) = 0.759로 나타났다. 실제 단위로 산출하면 각각 조사강도 = 25.752 W, MTBE 초기농도 = 7.693 mg/L, $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비 = 11.036($H_2O_2/MTBE$ molecular ratio)로 나타났으며, 최적조건에 의한 MTBE 제거율은 96.97%로 예측되었다. 통계적으로 도출된 모형식의 적합성을 관찰하기 위해 중위수조건(Center point '0')과 최적조건을 적용한 실험을 실시하여 모형식과의 적합성을 관찰하였다. 분석 결과, 그림 6에 나타난 바와 같이 중위수 조건인 UV(18W), MTBE 7.5mg/L, $H_2O_2/MTBE$ 첨가비를 8로 적용하였다. 모델식을 통해 예측된 결과값은 89.60%였으며, 재현성 실험 결과는 93.30%로 나타났다. 최적조건을 적용한 MTBE 제거율은 96.97%(능선분석 예측 결과)와 유사한 95.58%로 나타났다. 회귀분석의 설명력을 나타내는 결정계수의 값이 94.60%이므로 재현성 결과인 96.97%에 대해 MTBE의 제거율이 91.73% 이상으로 나타나 예측된 MTBE의 제거율에 대한 모델의 설명력이 높은 것으로 관찰되었다.

표 6. 정준분석 결과 (Stationary point : maximum response)

Eigen value	$X_1^{a)}$	$X_2^{b)}$	$X_3^{c)}$
-0.004	-0.327	-0.001	0.945
-0.012	0.096	0.995	0.035
-0.057	0.940	-0.103	0.325

a) Irradiation intensity, b) Initial concentration of MTBE, c) $H_2O_2/MTBE$ molecular ratio

표 7. 능선분석 결과

Response	Optimal condition (Coded factor)		Stationary point	predicted value(%)
Y	$X_1^{a)}$	0.646	maximum	96.97
	$X_2^{b)}$	0.077		
	$X_3^{c)}$	0.759		

a) Irradiation intensity, b) Initial concentration of MTBE, c) $H_2O_2/MTBE$ molecular ratio

4. 결 론

본 연구에서는 조사강도, $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비와 MTBE 초기농도에 따른 영향을 알아보았으며 UV/ H_2O_2 공정의 인자별 영향을 실험계획법 중 하나인 BBD를 이용하여 회귀분석 및 분산분석을 실시하였으며 정준분석과 능선분석을 통해 공정의 효율의 최대화와 최적조건을 도출하였다.

UV/ H_2O_2 공정 영향인자의 도출은 조사강도, MTBE 초기농도, $H_2O_2/MTBE$ 의 첨가비에 따른 조건별 실험을 실시하였다. 그 결과, Schuchmann 등(1973)과 Yeh 등(1995)이 보고한 결과와 유사하게 나타났고 이를 고려하여 UV/ H_2O_2 공정의 주요인자를 설정하였다. 모형의 잔차분석을 통해 정규성과 등분산성을 만족하여 모형의 적용에 무리가 없는 것으

로 나타났다. 분산분석의 결과에서 회귀분석항의 P-value가 0.05보다 작게 나와 회귀분석의 유의성이 나타났으며 분산분석의 F-value를 통해 선형항의 영향이 가장 큰 것으로 나타났다. 회귀분석의 결과는 조사강도와 H₂O₂/MTBE의 첨가비 항의 유의성이 나타났으며 인자와 반응변수와의 관계를 통해 나타난 표면도를 통해 조사강도가 MTBE 제거율에 가장 유의한 인자인 것으로 나타났다. 이는 Paulette 등(2000)의 주장과 유사한 결과로서 UV/H₂O₂ 공정의 경우 UV 조사강도와 H₂O₂가 가장 중요한 인자인 것으로 관찰되었고, 회귀분석을 통한 유의성 및 회귀계수를 고려할 때, 조사강도의 유의성이 더 크게 나타났다.

정준분석으로 각 인자의 고유값을 통해 반응이 최대점을 나타내고 있는 것으로 관찰되었으며 능선분석을 통한 최적조건은 Code화 조건으로 조사강도(X₁)= 0.646, MTBE 초기농도(X₂)= 0.077, H₂O₂:MTBE의 첨가비(X₃)= 0.759로 실제 적용단위로 환산한 값은 조사강도= 25.752W, MTBE 초기농도= 7.693mg/L, H₂O₂:MTBE의 첨가비= 11.036으로 나타났다.

본 연구를 통해 도출된 모형식과 최적조건의 재현성을 평가하기 위해 최적조건을 기준으로 재현성 실험을 실시하였다. 실험을 통해 관찰된 결과는, 재현성 실험 결과= 95.58%로 모형을 통한 예측값= 97.44%와 능선분석을 통해 예측된 제거율=96.97%로 유사하게 나타나 모형식의 적용 및 최적조건의 적합성이 높은 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용된 최적조건과 모델식 도출방안은 다양한 환경분야에 방법론적으로 적용이 가능할 것으로 사료된다. 향후 공정에 대한 다양한 인자들에 대한 평가가 추가된다면 공정에 대한 설명력을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 김미경, 정란경, 신정남, 백형환(2004), 주유소 주변 토양의 BTEX 오염 분석에 관한 연구, *한국환경분석학회지*, Vol. 7, No. 3, pp. 135~141.
2. 안상우, 유지영, 최재영, 박재우(2009), 반응표면법을 이용한 Hydroxyapatite 첨가 활성탄에서의 Cd 흡착특성에 관한 연구, *수질보전 한국물환경학회지*, Vol. 25, No. 6, pp. 943~950.
3. 안상우, 이시진, 박재우, 장순웅(2010a), 유류오염토양에서 분리된 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether) 이용 균주의 MTBE 분해특성, *한국지반환경공학회 논문집*, Vol. 11, No. 4, pp. 43~50.
4. 안상우, 최재영, 차민환, 박재우(2010b), 반응표면분석법을 이용한 석탄회에서의 Cd 흡착특성에 관한 연구, *한국지반환경공학회 논문집*, Vol. 11, No. 1, pp. 19~26.
5. 유승호, 조일형, 장순웅, 이시진, 천석영, 김한래(2008), 전자빔

공정에서 실험계획법을 이용한 살균제 Benomyl 의 제거특성 및 독성평가, *대한환경공학회지*, Vol. 30, No. 9, pp. 955~960.

6. 이승훈(2006), *Minitab을 이용한 공학통계 자료분석*, 이레테크, pp. 627~653.
7. 조기철, 박창웅, 최원준, 강승엽, 황종현, 김윤수, 오광중(2008), MTBE의 토양내 이동특성에 관한 연구, *대한환경공학회지*, Vol. 30, No. 2, pp. 190~198.
8. Alexander A. Mofidi, Joon H. Min, Leslie S. Palencia, Bradley M. Coffey, Sun Liang, James F. Green(2002), *Advanced Oxidation Processes and UV Photolysis for Treatment of Drinking Water*, Appendix 2.1, California Energy Commission, California, pp. 11~89.
9. Clarke N. and Knowles G.(1982), High Purity Water Using H₂O₂ and UV Radiation. *Effluent and water Treatment Journal*, Vol. 22, pp. 335~341.
10. Cooney C. M.(1997), California Struggles with Presence of MTBE in Public Drinking Water Well, *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 6, pp. 269A.
11. Glaze W. H., Kang J.-W. and Chapin D. H.(1987), The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science and Engineering*, Vol. 9, No. 4, pp. 335~352.
12. Karpel Vel Leitner, N. Papailhon A. L., Croue J. P., Peyrot J., and Dore M.(1994), Oxidation of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) and Ethyl Tert-Butyl Ether (ETBE) by Ozone and Combined Ozone/Hydrogen Peroxide, *Ozone Science and Engineering*, Vol. 16, No. 1, pp. 41~54.
13. Liang S., Palencia L. S., Yates R. S., Davis M. K., Bruno J. M., Wolfe R. L.(1999), Oxidation of MTBE : by Ozone and Peroxone Processes, *American Water Works Association*, Vol. 91, No. 6, pp. 104~114.
14. Paulette B. L., Chang Thomas, Young M.(2000), Kinetics of Methyl Tert-Butyl Ether Degradation and By-product Formation during UV/Hydrogen Peroxide Water Treatment, *Water Research*, Vol. 34, No. 8, pp. 2233~2240.
15. Schuchmann H. P. and Sonntag C. V.(1973), The UV Photolysis(185nm) of Liquid T-Butyl Methyl Ether, *Tetrahedron*, Vol. 29, No. 13, pp. 1811~1818.
16. Son H. S.(2007), *Degradation Kinetics and Mechanism of 1,4-dioxane, Triclosan, and TNT in Water using Advanced Oxidation Processes: Sonolysis, Photolysis, and TiO₂ photocatalysis*, Major in Environmental Health, Department of Public Health, Seoul National University, pp. 13~20.
17. Stephen R. Cater, Mihaela I. Stefan, James R. Bolton(2000), UV/H₂O₂ Treatment of Methyl Tert-Butyl Ether in Contaminated Waters, *Environmental Science and Technology*, Vol. 34, No. 4, pp. 659~662.
18. White, G. E., Russel, N. J., and Tidswell, E. C.(1996), Bacterial Scission of Ether bonds, *Microbiological Reviews*, Vol. 60, No. 1, pp. 216~232.
19. Yeh C. K. and Novak J. T.(1995), The Effect of Hydrogen Peroxide on the Degradation of Methyl and Ethyl Tert Butyl Ether in Soils. *Water Environment Research*, Vol. 67, No. 5, pp. 828~834.

(접수일: 2011. 6. 24 심사일: 2011. 6. 30 심사완료일: 2011. 7. 25)