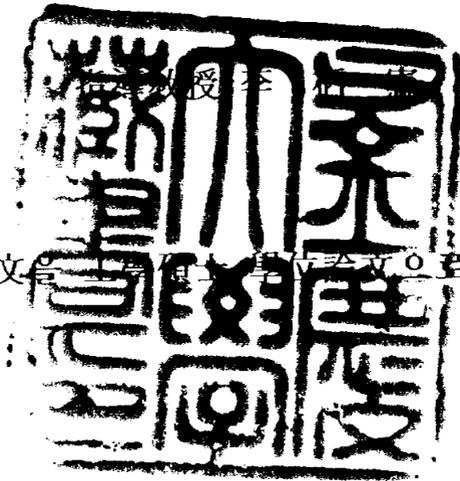


工学碩士 學位論文

SBR에서의 ORP변화 특성 및 질소, 인
제거를 위한 자동제어



이 論文은 工学碩士學位論文으로 提出함

2003年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

李 光 弼

李光弼의 工學碩士學位를 認准함

2002 年 12月 26日

主 審 工學博士 李 錫 謨



委 員 工學博士 姜 壬 錫



委 員 工學博士 李 柄 憲



목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 문헌 연구	4
2.1 ORP 연구의 필요성	4
2.2 ORP의 기본 원리	5
2.2.1 ORP의 정의	5
2.2.2 ORP의 기본 개념	5
2.2.3 ORP의 장점과 단점	8
2.3 ORP의 측정 방법	9
2.4 ORP의 연구 동향	14
2.5 SBR 제어 시스템의 전체적 구성	18
2.5.1 CIMON의 특징	18
2.5.2 SBR panel 구성	20
2.5.3 CIMON 구성	20
2.5.4 STD card와 Panel간의 전기적 연결	21
2.5.5 STD card와 CIMON간의 통신 연결	21
2.5.6 자동제어 소프트웨어 프로그래밍	22
2.6 모델링	27
제 3 장 실험장치 및 실험방법	33
3.1 SBR 반응조	33
3.2 실험방법	35
3.2.1 시료의 조성	35
3.2.2 Cycle time	35
3.3.3 분석방법	38
제 4 장 결과 및 고찰	39
4.1 운전조건 변화에 따른 영양소 제거	39
4.1.1 COD 제거	39
4.1.2 TN 제거	40

4.1.3	NH_4^+ -N 제거	41
4.1.4	TP 제거	42
4.2	운전 조건 변화에 따른 ORP와 질소, 인 제거 특성	43
4.2.1	ORP변화	43
4.2.2	ORP 절대값에 따른 처리율 변화	50
4.2.3	운전 조건 변화 발생 후 ORP 변화	52
4.2.4	ORP와 DO 변화	55
4.2.5	ORP와 NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P 변화	57
4.2.6	dORP 변화	58
4.2.7	NH_4^+ -N의 변화와 ORP의 관계	62
4.2.8	NO_3^- -N의 변화와 ORP의 관계	65
4.2.9	PO_4^{3-} -P의 변화와 ORP의 관계	69
4.3	자동제어의 경우	71
4.3.1	자동 제어 조건	71
4.3.2	자동 제어 후 Cycle 동안의 ORP와 dORP의 변화	74
4.3.3	자동 제어 후의 단계별 시간 관계	78
4.3.4	자동 제어 후의 처리율	80
4.4	모델링에 의한 최적 인자 도출	82
4.4.1	모델 모식도	82
4.4.2	Mass balance	85
4.4.3	Kinetics	86
4.4.4	모델링과 실측값 비교	88
4.4.5	모델링에 의한 예측	91
제 5 장 결 론		95
감사의 글		96
참 고 문 헌		98

List of Table

Table 2.1 염화은 전극의 전위차 (25℃)	10
Table 2.2 참조전극의 전위차	12
Table 2.3 2.303 RT/F 값	13
Table 2.4 Definition of soluble components	28
Table 2.5 Definition of particle components	29
Table 2.6 A stoichiometric matrix for ASM2d for soluble	30
Table 2.7 A stoichiometric matrix for ASM2d for particulate	31
Table 2.8 Process rate equation and kinetic parameter for ASM2d.	32
Table 3.1 Analytical Items and methods (Standard Method 20th, 1998)	38
Table 4.1 Characteristic of nutrient removal as different ORP	51
Table 4.2 Variation of removal efficiency as stabilization of ORP value	54
Table 4.3 dORP value of each Run in Anoxic1 in a minute	61
Table 4.4 dORP value of each Run in Oxid1 in a minute	61
Table 4.5 Nutrient concentration and removal efficiency of influent and effluent ..	81
Table 4.6 Used parameter values in ASM 2d. model	84
Table 4.7 Optimal value of parameters according to modeling	90

List of Figure

Fig. 2.1 Typical ORP profile of nitrification-denitrification cycle.	16
Fig. 2.2 Main biological treatment elements in the “biological window”.	17
Fig. 2.3 Configuration of STD card.	21
Fig. 2.4 Flowchart of automatic control system in Anoxic1 and Oxid1.	26
Fig. 3.1 Schematic of the operation strategy of the SBR during a cycle.	34
Fig. 3.2 Operation mode of SBR	37
Fig. 4.1 Variation of COD concentration as operating mode.	39
Fig. 4.2 Variation of TN concentration as operating mode.	40
Fig. 4.3 Variation of NH_4^+ -N concentration as operating mode.	41
Fig. 4.4 Variation of TP concentration as operating mode.	42
Fig. 4.5 Variation of ORP value in phase as Run1, Run2 and Run3.	44
Fig. 4.6 Schematic of SBR in effluent.	45
Fig. 4.7 Initial ORP and dORP value in Anoxic1.	45
Fig. 4.8 Comparinon of dORP interval in Anoxic1.	46
Fig. 4.9 Comparinon of dORP interval in Oxid1.	47
Fig. 4.10 Variation of each ORP value in phase as Run1, Run2 and Run3.	48
Fig. 4.11 Variation of ORP value for 3 cycle in Run1, Run2 and Run3.	49
Fig. 4.12 Correlation of different ORP and treatment quality.	51
Fig. 4.13 Stabilization of ORP value after operating condition change.	53
Fig. 4.14 Variation of ORP and DO.	55
Fig. 4.15 Correlation among ORP, NH_4^+ -N and PO_4^{3-} -P.	57
Fig. 4.16 Variation of dORP value in Run1, Run2 and Run3.	59
Fig. 4.17 Variation of Ammonia concentration in Run1, Run2 and Run3.	62
Fig. 4.18 Variation of ammonia concentration in Run1, Run2 and Run3.	63
Fig. 4.19 Variation of Nitrate concentration in Run1, Run2 and Run3.	65
Fig. 4.20 Variation of ORP and NO_3^- -N in Run1, Run2 and Run3.	68
Fig. 4.21 Variation of Phosphorus concentration in Run1, Run2 and Run.	69
Fig. 4.22 Variation of ORP and NO_3^- -N in Run1, Run2 and Run3.	70
Fig. 4.23 Time of P release in Anoxic1.	72
Fig. 4.24 Control point of Denitrification and Nitrification.	73
Fig. 4.25 Variation of ORP value and dORP value after automatic control.	76

Fig. 4.26 Variation of ORP value and dORP value in Denitrification.	76
Fig. 4.27 Variation of ORP value and dORP value in Nitrification.	77
Fig. 4.28 Operation Time and Save time after auto control.	79
Fig. 4.29 Removal efficiency as automatic control and not.	81
Fig. 4.30 Schematic of SBR for modeling.	82
Fig. 4.31 Comparison between calculated and observed COD concentration.	88
Fig. 4.32 Comparison between calculated and observed DO concentration.	88
Fig. 4.33 Comparison between calculated and observed NH_4^+ -N concentration.	89
Fig. 4.34 Comparison between calculated and observed NO_3^- -N concentration.	89
Fig. 4.35 Comparison between calculated and observed PO_4^{3-} -P concentration.	90
Fig. 4.36 Prediction of water quality by Run2 and Run3.	92
Fig. 4.37 Prediction of water quality by COD change in Run3.	93
Fig. 4.38 Prediction of water quality by NH_4^+ -N change in Run3.	94

Automatic control and characteristics of ORP for nitrogen and phosphorus removal in a SBR process

Kwang Pil Lee

*Department of Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Domestic water has been discharged without treatment plant in rural area. And so small scale water treatment plant was needed. In case of rural area, automatic control might need for a lack of operator in treatment plant. The SBR process was a suitable plant because it need a small area and it was that is how to easy to operate.

An enhanced process model for SBRs has been developed. For alternating Anoxic-Oxic activated sludge, the relatively simple sensors measuring ORP appeared to be useful for managing end point nitrification and denitrification. ORP can be used as a process control parameter for real-time automatic control in SBR systems. This study was conducted to way of Anoxic1 - Oxic1 - Anoxic2 - Oxic2 - Settle - Draw. The operation had two feeding ways. One thing was way of adding exogenous carbon with methanol in Anoxic2, the other thing was the way of step feeding.

The aim of this study was to find characteristics of ORP as change of operating system in SBR. To find dORP value as automatic control parameter in a

minute interval . dORP means before ORP minus current ORP. The role of feeding in Anoxic2 was for finishing denitrification. In order to get a P-release, SBR software was designed to add 30min operating time in Anoxic stage before Anoxic stage move in Oxidic stage.

The results of this study that a correlation between dORP and nitrification or denitrification in Anoxic and Oxidic condition was the very suitable parameter. The ending point of nitrification appeared in dORP value was under -10 and the ending point of denitrification appeared in dORP value was under -1.

ORP value increased up in Oxidic but decreased down in Anoxic. When operating started in Anoxic1, ORP value increased a little about 5 minutes because DO remained after treatment water drew.

This study got a result of savetime of 42 percent in Anoxic1 stage and 39 percent in Oxidic2 stage. Control of SBR using dORP value was good operating process to decrease operating time and operating power expense.

The simulation used to ASM2d model was conducted for finding optimal parameters. According to modeling results, calculated value was similar to observed value.

Key words : SBR(Sequencing batch reactor), ORP(Oxidation Reduction Potential), Automatic control.

제 1 장 서 론

현재의 농어촌과 그리고 소도시에서는 거주지에서 발생하는 생활하수 등을 처리과정 없이 인근 해역이나 하천으로 방류하고 있는 실정이다. 이러한 무방비한 방류는 수질오염 초래하게 된다. 이에 따라 소규모 하수 처리장의 설계·시공으로 수질오염을 줄여할 필요성이 부각되었다.

우리나라와 선진 외국에서는 80, 90년대에 들어서면서 농어촌이나 5000명 이하의 소규모 지역의 하수처리에 대한 필요성이 대두되고 있다(이, 2001). 하수 처리장 규모를 소형화 할 경우 관로 연장이 줄어들고 이에 따른 설치 비용도 줄일 수가 있다. 그리고 처리장 건설에 필요한 소요시간도 단축시킬 수 있으며, 부지마련도 용이하고, 규모가 작기 때문에 지하에 매설하는 방법도 고려할 수 있다.

소규모 하수 처리에 적절한 처리 공정에는 단일 반응조인 SBR이 적절한데 이는 단일 반응조에서 질소와 인 그리고 유기물질이 동시에 제거 가능하므로 간단한 유기물 제거뿐만 아니라 고도처리까지 가능한 공정이기 때문이다.

SBR에 의한 수처리는 폐수처리, 오수처리, 축산폐수처리, 분뇨·돈사혼합폐수 등 다양한 원수에서도 처리가 가능한 공정이다. 오수처리는 우리나라 전체 폐·하수량중 63%를 차지한다. 그러나 하수처리율이 97년 말에 60.9%에 머물고 있어 선진국과 비교했을 때 하수처리장이 설치되지 않은 지역의 오수 정화시설의 설치가 필요하여 SBR을 이용하여 오수 처리를 하였는데 유기물 뿐만 아니라 질소와 인을 처리하기에 적용 가능한 공법으로 판명되었다(서, 2000).

축산 폐수의 경우는 성상이나 유량변화가 심한 폐수에 의한 충격부하에 적응하는 능력도 우수하며, 발생량이 갑자기 줄었을 때에는 조의 일부분만을 사용하기 때문에 폭기비용을 줄일 수 있고 슬러지 반송이 필요 없다는 점에서 볼 때 경제적이며 운전상의 유연성의 장점을 가지고 있으며(김, 2001), 돈사 폐수처리의 경우는 축산 농가의 영세성 및 읍면 지역에 산재해 있는 지역적 특성으로 인하여 처리시 경제적, 기술적

어려움을 겪고 있지만 SBR공정은 기존의 폐수처리 공정의 공간개념을 시간개념으로 바꾼 것으로 분뇨처리공정의 큰 구조 변경 없이 활용할 수 있다(김, 1998)고 하였다.

이와 같이 다양한 폐수를 처리하는 SBR은 부지용적이 적으며, 운전이 용이하여 소규모 처리장에 사용하기 편리하다. 소규모 처리는 주로 농어촌이 주가 되기 때문에 축산 농가들이 많이 있어 SBR을 이용한 마을 하수처리가 전망되는 추세이다.

일반적인 소규모 폐수처리장에서 요구하는 제반사항은 건설비와 유지비가 저렴해야 하며, 운전과 유지관리가 용이해야 한다. 농어촌과 같은 소규모 처리시설에 인력을 배치하기에는 다소 무리가 있다. 이러한 인력에 대한 문제점을 해결하기 위해 대두된 것이 자동제어이다. 최근에 자동제어에 관한 연구가 많이 이루어졌다.

현재 자동제어는 SBR의 호기, 무산소 단계를 조절하여 포기시간과 교반 시간을 단축시켜 전체 cycle동안 동력비를 줄이는 연구가 수행되어 왔다. 국내에서는 무산소의 탈질 완료시점을 찾아내고, 호기의 질산화 완료 시점을 찾아내어 반응공정의 다음단계로 전환하도록 자동제어 시스템을 설계하였다(이, 2001, 유, 2002). 국외에서는 Yu(1997)는 On-Line상에 있어서의 ORP monitoring을 하였고, Peng(2002)는 fuzzy 이론을 도입하여 SBR의 탈질에 관한 연구를 하였다.

자동제어 제어 인자로는 ORP(Oxidation Reduction Potential)의 이용 가능성에 대해 연구가 진행되어 왔는데, 안정된 제어 인자로 질산화 완료시점과 탈질 완료 시점에 관한 ORP 연구가 이루어 졌다(Zipper, 1998). ORP는 세 가지의 변곡점을 발견되었다. 이는 α , β , χ 의 bending point이다. α 는 NH_4^+-N 의 소비가 끝나는 지점으로서 질산화 완료지점이다. β 는 DO(dissolved oxygen)가 사라지는 시기와 일치하고 탈질이 시작되는 지점으로 보았다. χ 는 NO_3^--N 이 제거되는 시기에 초점을 맞추었다(Plisson, 1996).

이전 연구에서는 SBR 자동제어 공정에서의 5분간의 dORP를 이용하여 첫 번째 무산소구간과 첫 번째 호기구간의 절약되는 시간을 두 번째 무산소 구간에 추가하여 내

생탈질을 유도하였는데 질소, 인에 대한 ORP 변화에 주목하였다.(이, 2001, 유, 2002)

본 연구에서는 5분간의 dORP를 이용할 경우 5분동안에 dORP의 변동폭이 커져 정확한 자동제어가 이루어지기 어렵기 때문에 dORP 간격을 1분으로 설정하였으며, SBR 반응조 전반에 걸쳐서 ORP거동 특성을 연구하였다. 또 Anoxic1과 Oxid1에서의 절약되는 시간을 내생탈질을 위해 Anoxic2로 추가하지 않고, Anoxic1에서는 탈질 완료 후 P release를 위한 시간을 설정하여 탈질이 완료되더라도 충분한 P release를 유도하였다. P release 시간 후에도 남은 Anoxic1의 절약시간과 Oxid1에서의 절약시간은 cycle내에 유지 시키지 않고 배제하였다. 최종적으로 ASM2d 모델을 이용하여 임의 농도에 관한 수질을 예측하였고, 최적 설계 인자를 도출하고자 하였다.

제 2 장 문헌 연구

2.1 ORP 연구의 필요성

현재 하수, 폐수 처리에 있어서 처리해야 할 가장 부각되는 영양소는 단연 질소와 인이다. 질소와 인을 제거하는 생물학적 프로세스들이 많이 개발되었고, 계속적으로 개발되고 있다. 질소와 인을 생물학적으로 제거하기 위해 필요한 질산화와 탈질, 그리고 인 방출과, 인 섭취에 관해 초점이 맞춰지고 있다. 영양소제거를 위한 이런 단계들은 포기시간과 교반시간이 좌우한다. 산소 공급 시에 질산화와 인 섭취가 일어나며, 산소 공급 중단 시 탈질 과 인 방출이 일어난다. 즉, 생물학적 처리를 위한 산소 공급은 블로어라는 기계적 장치가 추가되는데 여기에 필요한 전력량 소비가 처리장의 비용을 증대시키고 있다. 따라서 불필요한 포기를 줄인다면 처리장 운용비가 줄어들 것이며, 단축된 포기 시간만큼의 양을 더 처리 할 수 있으므로 경제성뿐만 아니라 효율성도 갖추게 된다.

2.2 ORP의 기본 원리

2.2.1 ORP의 정의

ORP란 Oxidation Reduction Potential 의 약자로서 산화환원전위라고 한다. 이것은 산화 - 환원 반응에 관여하는 산화제 및 환원제를 전지(cell) 형태로 연결시켰을 때 산화 - 환원 반응이 완결되면서 이들이 가지고 있는 자유 에너지의 정도에 따라 전자가 이동하면서 발생하는 전위를 전압으로 측정하는 것이다.

2.2.2 ORP의 기본 개념

화학반응에서 일어나는 에너지 교환을 나타내는 단위로서 Gibbs Free Energy(G)와 전압(E)을 들 수 있다. 이 두 단위의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = -nFE_{\text{cell}} \quad (1)$$

만일 반응이 표준상태에서 일어나면 식 (1)은

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} = -nFE_{\text{cell}} \quad (2)$$

$\Delta G_{\text{reaction}}$: Gibbs free energy change(Calories/mole)

n : 이동전자수

F : Faraday 정수, 23.061 Cal/mole-volt

E_{cell} : 전위차 (volts)

로 된다. 열역학적인 관점에서 화학평형식은 다음과 같다.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (3)$$

평형상태에서 식 (3)은 다음 식 (4)로 된다.

$$0 = \Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (4)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} = RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (5)$$

R : 기체상수 (1.987 Calories/mole-K)

T : 온도 (K)

다시 식 (5)을 식 (2)의 $\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}}$ 에 대입하면 다음과 같다.

$$nFE_{\text{cell}} = - RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (6)$$

또한 표준상태가 아닐 때의 자유에너지 변환은 다음과 같이 표현한다.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (7)$$

$\Delta G_{\text{reaction}}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}}$ 에 식 (7)를 각각 대입하면

$$- nFE_{\text{cell}} = - nFE^{\circ}_{\text{cell}} = - RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]}$$

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (8)$$

식 (8)이 Nernst 방정식이다. Nernst 방정식은 반전지 전위에 매우 유용하게 이용되는데 E_{cell} 은 보통 E_h 로 나타내어 반전지 전위가 수소전극에 기준한 것을 표시한다. 여기서 용액 중에 발생하는 산화환원반응의 진행상태를 측정하기 위해서 금 혹은 백금전극이 이용되고 있으나, 불활성 전극은 반응에는 관계하지 않는다. 이 상태를 표시하는 Nernst 식은 평형상태에 있는 2개의 이온의 비, 즉 대상이 되는 산화 환원 계에서 단일물질의 산화체와 환원체의 각 이온의 비를 표시한다. 불활성 전극은 여기서의 산화체, 환원체 양이온에 감응하여 다음식으로 표시된다.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (9)$$

식 (9)에 있어서 [oxidant]는 산화제의 농도, [reductant]는 환원제의 농도이다. 이 식에서 산화상태에 있는 이온농도가 증가하면 전위는 상승하고, 환원상태의 이온농도나 증가하면 전위는 낮아지는 것으로 알려져 있다. 그러므로 호기성 일 때에는 (+)쪽으로 증가하게 되고 혐기성 일 때에는 (-)쪽으로 감소됨을 알 수 있다.

2.2.3 ORP의 장점과 단점

장점

미생물의 유기물 분해시 배출되는 산화환원 효소의 증감을 직접 측정하기 때문에 슬러지의 점검이 가능.

간단한 측정과 자동기록으로 자동제어에 용이.

단점

ORP는 모든 산화환원 물질에 영향을 받는다.

전극의 표면이 오염되면 감도가 떨어지게 되어 정확한 값을 얻을 수 없다.

강산성, 강환원성 물질에 접촉되면 기억효과가 있어 원래의 상태로 회복하는데 오래 걸린다.

2.3 ORP의 측정 방법

① 염화은 전극 전위($E_{Ag-AgCl}$)

이 장치는 백금제의 시험전극과 적당한 기준전극을 시험수에 설치하고, 양 전극간에 발생하는 전위차를 전위계에 의해 표시하게 된다. 만약 양전극을 동일한 재질의 것을 사용하면 양자에 동일한 반응이 발생하므로 전위차는 발생하지 않는다. 그러므로 기준전극을 사용하여 전체 이온에 가능한 한 반응하지 않도록 한다.

시험전극으로는 금 또는 백금 전극이 이용되는데, 측정하는 용액에 공존하는 모든 이온에 대해서 선택없이 반응하는 전극이다.

기준 전극으로는 염화수은 전극, 염화은 전극, 수소 전극 등이 이용된다. 염화은 전극은 공업용의 경우에 있어서는 재현성 및 신뢰성이 있고 제작이 수월하여 사용하기 편리한 전극이다. 또한 염화수은 전극보다도 온도에 의한 영향이 작고 구성원 재료도 유해하지 않은 이점이 있다.

이 전극은 난용해성의 염화은을 코팅한 은선이 염화칼륨 용액 가운데에 들어가 있다. 은선에서 염화은이 용출하는 것을 방지하기 위해 염화칼륨 용액에는 염화은이 포화되어 있다. 염화은 전극은 이온 선택성 전극으로 그 전위는 다음 Nernst 식으로 표시되는 바와 같이 용액중의 Ag^+ 이온의 함수가 된다.

$$E = E^{\circ}_{Ag, Ag^+} + \frac{2.303RT}{F} \log a_{Ag^+}$$

은이온의 활량은 염화은의 용해도적(K_{sp} : 온도가 정해지면 일정치가 됨)과 용액중의 염소이온(Cl^-)의 활량에 의해 결정된다.

$$K_{sp} = (a_{Ag^+})(a_{Cl^-})$$

따라서 이식을 대입하면

$$E = E^{\circ}_{Ag, Ag^+} + \frac{2.303RT}{F} \log \frac{K_{sp}}{a_{Cl^-}}$$

그러므로,

$$E = E^{\circ}_{Ag, AgCl} - \frac{2.303RT}{F} \log a_{Cl^-}$$

여기에서 $E^{\circ}_{Ag, AgCl}$ 은 염화은 전극의 고유 전위이며, 이는 참조전극 내부액의 염소이온 활량의 함수이다.

Table 2.1은 전위(0)의 표준수소전극을 기준으로 해서 다른 이온강도의 KCl의 용액 중의 25°C 염화은 전극전위를 나타낸 것이다. 포화염화은 전극을 사용했을 경우 Table 2.1에 의해

$$E_{Ag \cdot AgCl} = 198.5(\text{mV}) \approx 200(\text{mV}) \text{ (대수소 전극)}$$

즉, $E_h = E_{AgCl} + 200(\text{mV})$ 가 된다.

Table 2.1 염화은 전극의 전위치 (25°C)

KCl 농도 (M)	$E_{Ag \cdot AgCl}$ (mV)
0.1	293.8
1.0	235.8
4.0	199.8
4.17 (포화용액)	198.5

② 수소전극전위(E_h)

금속봉을 금속이온 함유 용액에 침투시키면 금속과 용액의 계면에 전위차를 발생시킨다. 그의 전위차를 단독으로 측정하는 것은 불가능한데, 이는 전압계의 측정단자의 한쪽을 용액 중에 삽입시키면 그의 단자금속과 용액간의 전극전위도 함께 함유된 전위차가 측정되기 때문이다. 또한 이론적으로도 전극전위의 절대치를 구하는 것은 극히 어렵고 또 신뢰성도 낮다. 그 점에서 전극전위의 기준으로서 1atm의 순수소가스 1활량의 수소이온을 함유한 용액을 사용할 때의 25°C에서의 수소전극의 전위가 온도와 관계없이 0으로 정해진다는 약속아래 여러 가지계의 redox 전위가 실측되어진다.

염화는 전극의 대 NHE(표준수소전극전위) 전위를 E° , 수소전극기준전위를 E_h 라 하면, 통상 E_h 는 다음과 같이 나타낸다.

$$E_h = E^\circ + E_{ARCl}$$

0 ~ 60 °C 사이에 비교전위의 전극전위(산화환원전위의 차)를 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 이 식은 다음과 같이 나타낸다.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox.]}{[Red.]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

E° : 그 계에 대한 표준산화환원전위

[Ox.] : 수중물질의 산화체활량

[Red.] : 수중물질의 환원체활량

E_h 값이 정상적으로 높은 전위를 유지하고 있다는 것은 물 또는 오니가 산화적 상태에 있고, 역으로 (-)의 높은 전위를 유지하고 있다는 것은 환원적 상태에 있다는 것을 보여준다. 그래서 E_h 값은 산화 혹은 환원되려고 하는 성향 및 강도를 보여준다.

Table 2.2는 참조 전극의 전위치를 나타내었다.

Table 2.2 참조전극의 전위치

Saturated Calomel Electrode				Saturated Silver-Silver Electrode			
Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)
0	260	30	241	0	223	30	194
5	257	35	238	5	218	35	189
10	254	40	234	10	214	40	184
15	251	45	231	15	209	45	179
20	248	50	227	20	204	50	173
25	244	60	220	25	199	60	162

③ 수소압지수(rH)

산화환원반응을 표현하는 다른 방법으로서, rH(수소압지수)가 있다. 이것은 종래 생화학의 분야에서 사용되어졌다.



이 반응식은 산화환원반응을 표시하고 있다. 이 반응을 중심으로 생각해 보면, 산화형과 환원형은 수소압(H₂)과 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 이 수소압은 산화환원반응의 척도로 할 수 있으며, 정의하여 보면

$$rH = - \log [H_2]$$

$$E_h = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}}$$

[H₂] : 수소압 (atm)

(수소전극의 식)

이 식에서 [H₂] = [H⁺] = 1 이 된다면, [E_h]는 0이 되고, pH = - log [H⁺], rH = - log [H₂] 로 된다면,

$$E_h = 2.303 \frac{RT}{F} \left(\frac{rH}{2} - pH \right)$$

$$rH = 2 \left(\frac{E_h}{C} + pH \right)$$

로 된다. 1기압의 수소가스 아래에서는 $rH = 0$ 이고, $E_h = 0$ 이다. 또 1기압의 산소에
서는 $rH = 41$ 이고, $E_h = 800\text{mV}$ 이다. 이것이 통상 생활환경 하에 있어서 rH 척도의
상, 하한의 기준점이다.

생활환경하의 대상물에 있어서 rH의 범위는 8-27 정도에 분포하고 강산화제, 환원
제의 산화환원능의 표시에는 부적당하다. rH값이 높다는 것은 수소압은 낮고 역으로
산소압은 높은 것인데, 즉 산화성이 강하다는 것을 의미한다. rH값이 20 이상일 때는
호기성 상태에 있다는 것을 표시하고, 20 이하일 때는 혐기성 상태에 있다는 것을 의
미한다. Table 2.3에 2.303 RT/F 값을 나타내었다.

Table 2.3 2.303 RT/F 값

Temp.(°C)	2.303 RT/F (mV)	Temp.(°C)	2.303 RT/F (mV)
0	54.20	50	64.12
5	55.19	55	65.11
10	56.19	60	66.11
15	57.13	65	67.10
20	58.17	70	68.09
25	59.16	75	69.08
30	60.15	80	70.08
35	61.15	85	71.07
40	62.14	90	72.06
45	63.13	95	73.03

2.4 ORP의 연구 동향

탈질화 반응에서 pH변화기울기는 0에 도달하는 시점이 pH의 증가가 정지되는 시점이고 이 시점이 탈질화 반응의 완료시점과 일치한다고 pH의 제어 방법을 언급하였으나 pH의 경우 1분간격으로는 제어점 판단이 어렵고 좀더 정확한 평가를 위해서 5분과 10분의 이동평균값을 이용하는 분석 결과를 유도했다. 그러나 이 또한 pH의 변동이 심하여 0에 도달 시점을 알기 힘들다고 하였다. 결국 ORP가 pH보다는 탈질의 완료점을 정확하고 안정적으로 얻을 수 있다고 하였다(서, 2000).

Nitrification과 Denitrification은 부하의 변화에 영향을 받는다. 이것은 고부하에서의 포기상태가 연장되고, 저부하에서 비포기 상태가 연장되는 것을 의미한다. 회분식이나 연속식 Pilot Plant에서 Nitrification-Denitrification은 ORP curve와 실제 부하량과의 관계는 아주 밀접하다(Zipper et al., 1998).

$dORP/dt$ 가 0으로 수렴하는 구간이 질산화의 종료점이다.

- ORP 1차 미분값 이용시 고려할 사항

① ORP가 평형에 접근하여도 반응기 상태에 따라 평형상태가 지속되지 못하고 작은 기울기나 작은 굴곡을 가지기도 한다. 이러한 이유로 질산화 종료점 감지가 늦어져 포기 시간이 상당히 증가하기도 한다. 따라서 $dORP/dt$ 의 범위를 지정해 줄 필요가 있다.

② 평형점 이전에 $dORP/dt$ 가 0으로 수렴하는 지점이 나타난다. 이를 pre-slope라고 칭하는데 이는 ORP 변곡점 이전에 나타나며 원수부하가 증가할 수록 발생 가능성이 커진다. 이러한 문제점의 해결책으로는 일정부분에 대한 신호는 무시하도록 제한을 걸어둘 수 있다(Jun et al., 2002).

ORP 곡선 변화율의 최고치를 이용하여 자동제어 시스템을 운영하는 것이 생물학적 공정 형성에 최적이다. ORP는 생물학적 시스템의 유용한 관리 인자이다. 그리고 DO와 질산염 농도에 있어서 큰 민감성을 가진다. ORP는 호흡 범위를 정의하는데 사용될 수 있고, 다양한 전기 수용체의 존재와 부족 여부를 나타낼 수 있다(Peddie et al., 1997).

탈질 반응시 ORP 변곡점이 생긴다.

- 탈질 반응 완료시 ORP 변곡점이 발생한다.

① 무산소 상태에서 탈질 진행중에는 ORP 완만히 감소

② 탈질 완료 시점에서 ORP 급격 감소, 변곡점 발생

③ 이 때의 변곡점은 질산염 호흡(aerobic respiration : 전자 수용체 NO₃)이 중단되고 발효(fermentation)가 시작되는 시점

- 인 방출과 탈질 반응 완료시 ORP 변곡점 관계

① 혐기상에서 인산염 방출은 질산염이 완전히 제거된 후 개시하고 이 시점에서 ORP는 급격히 감소하여 변곡점이 발생한다.

② 단순 휘발성 유기산이 많으면 인방출이 많고 탈질율도 높다.

③ 방출된 인산염 섭취는 호기상에서 뿐만 아니라 탈질 중에도 진행된다.

④ ORP로는 인 방출이 완료되었는지 판단이 불가하다.

(김, 2000)

Bending point 연구

Fig 2.1에 bendig point를 나타내었다.

- α 점 : 질산화 완료시점.
- β 점 : 탈질이 시작되는 점.
- χ 점 : 질산염이 사라지는 지점, sulfide를 만드는 황산염 환원 활성(Sulfate reductive activity)에 기인.

(Plisson - Saune et al., 1995)

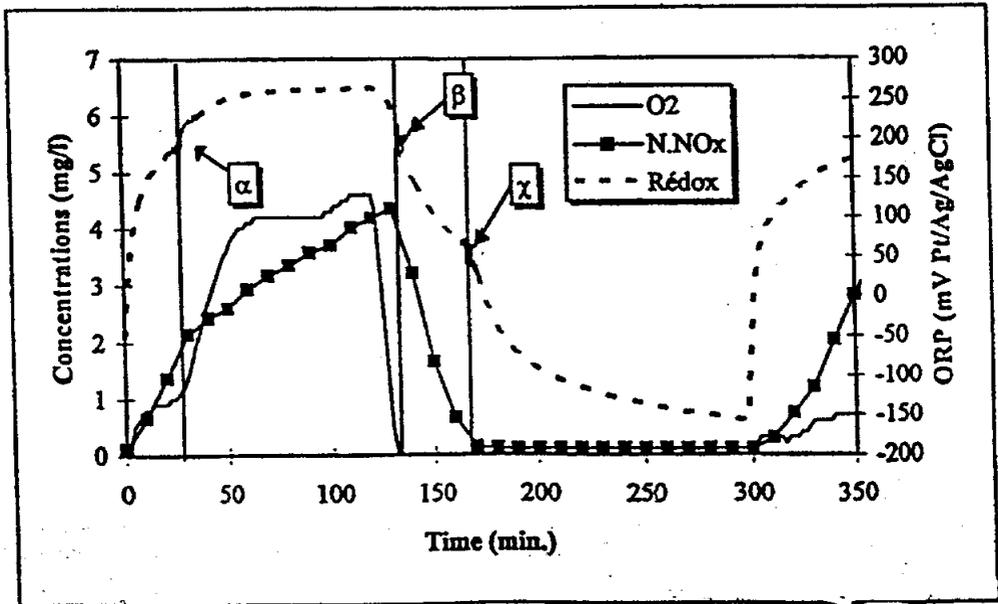


Fig. 2.1 Typical ORP profile of nitrification-denitrification cycle.

탄소원의 제한으로 C/N비가 너무 낮은 경우는 탈질을 저하시키고, 반응조 내에 질산성 질소가 축적된다고 했다. α point는 잘 관찰되나 Anoxic 조에서의 χ point는 잘 나타나지 않는다고 하였다. 외부 탄소원이 β 와 χ point를 나타낼 수 있는 조건이라고 했다(Paul, 1998).

Biological window

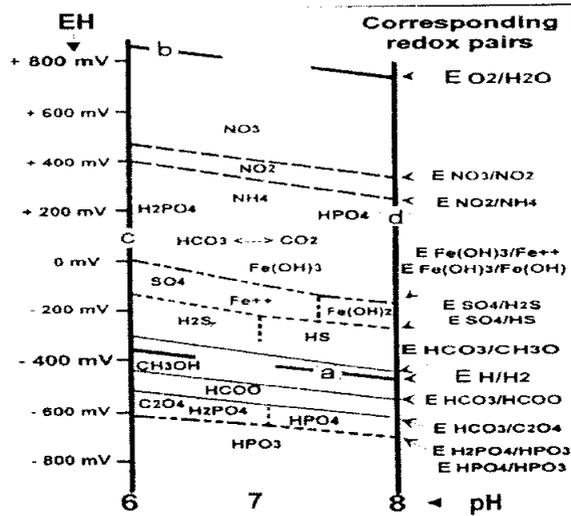


Fig. 2.2 Main biological treatment elements in the "biological window".

Fig. 2.2에 biological window를 나타내었다. 두 가지의 지역을 가진다. a-b는 경사선이고, c-d는 수직선이다. c-d는 호기조에서 생물학적 반응이 일어남에 따른 pH의 적합성 시대이다. a-b는 순수에 있어서의 이론적 열역학적 안정시대이다.

Biological window의 처리항목

S(sulphur)의 경우 pH가 7보다 작으면 H₂S가 우세하다. pH가 7보다 크면 HS가 우세하다.

N(nitrogen)의 경우 질산화는 EH +400mV이상과와 pH 7에서 NH₄⁺ → NO₂ → NO₃의 형태로 변하는 것을 의미하고, 탈질은 NO₃ → NO₂ → N₂로 되는데 +400mV를 요구한다.

P(phosphorous)의 경우 pH가 7.19이하일 때 H₂PO₄가 우세하고, pH가 7.19 이상일 때 HPO₄²⁻ 형성이 우세하다(Charpentier, 1998).

2.5 SBR 제어 시스템의 전체적 구성

2.5.1 CIMON의 특징

① 개방형 구조

- 개방형 구조로 설계된 CIMON은 다양한 사용자의 특수성을 쉽게 만족시킬 수 있으며, 다른 소프트웨어 시스템들과 쉬운 인터페이스를 제공
- OLE Automation을 지원하므로, 외부 응용프로그램에서의 CIMON 자료 획득이 용이
- ODBC를 이용한 범용데이터베이스와의 연결 가능
- CIMON 사이의 데이터 교환에 사용되는 CIMON-Net 프로토콜(RS232, TCP/IP)을 공개 하므로, 상위의 Host 컴퓨터에서 CIMON의 각종 데이터를 참조하거나 설정 가능
- OCX Component를 그래픽 화면에 사용 가능

② 다양한 네트워크 지원

- 대형 시스템의 신뢰성에 필수적인 시스템의 이중화를 지원
- Windows 95/98/NT의 네트워크기능을 최대한 활용
- 소규모 시스템에서 대형 시스템까지 전분야에 걸쳐 적용이 가능하도록 다양한 네트워크 구조를 지원(Stand Alone, Peer to Peer, Client/Server)
- 다양한 프로토콜을 지원

③ 범용데이터베이스와의 연결

ODBC를 이용하여 각종 범용데이터베이스 서버와 자유롭게 연결할 수 있으며, 표준 SQL을 지원하므로 레코드의 열람 및 수정/첨가/삭제 등 모든 DB 응용이 가능

④ 인터넷 지원

CIMON을 인터넷 Web 서버에서 사용할 경우, 원격지에서 웹 브라우저로 설비의 현황을 감시/제어 가능

⑤ 편리한 그래픽화면 작성

다양한 형태의 위저드와 심벌 라이브러리를 제공하여 사용자가 쉽게 시스템을 구성할 수 있으며 사용자가 작성한 오브젝트도 심벌 라이브러리에 등록하여 언제든지 사용이 가능, 또한 3rd Party에서 개발한 OCX Componet도 CIMON내에서 오브젝트로 사용할수 있도록 지원함으로써 시스템의 확장성을 용이

⑥ VB Script

Visual Basic Script Language를 지원하므로, 특별한 교육 없이도 쉽게 사용할 수 있으며, 파일 입출력 및 OLE 오브젝트와의 연결을 포함한 500여 가지의 다양한 함수를 제공함. 특히, SQL을 지원하는 함수를 제공하여 상용 데이터베이스로부터의 데이터 조회나 검색을 가능

⑦ 다양한 응용소프트웨어와의 데이터 호환

- Microsoft Excel과 CIMON 사이의 태그 데이터베이스 자료가 호환 가능
- Microsoft Excel, Word 등에서 작성된 보고서 양식을 사용 가능
- Auto-CAD, Adobe PhotoShop, Corel Draw 등의 그래픽 툴과의 데이터 교환 가능

2.5.2 SBR panel 구성

SBR panel 구성은 릴레이 접점에 의한 방식으로 STD카드에서 신호가 들어오면 유입, 유출, 교반기, 블로어가 작동 되도록 하고 있다.

유입펌프, 유출펌프, 교반기, 블로어는 MENU와 AUTO라는 설정을 할 수 있는데 MENU는 Manual이란 수동의 의미를 의미하고 AUTO는 Automatic이란 의미로 자동을 의미한다. 즉 MENU는 operator에 의해 직접 유입펌프, 유출펌프, 교반기, 블로어를 작동시킬 수 있으며 컴퓨터상으로의 제어는 불가능하다. AUTO는 operator에 의해서는 유입펌프, 유출펌프, 교반기, 블로어를 제어하지 못하고 컴퓨터, 즉 CIMON의 프로그램에 설계되어 있는 Logic에 의해서만 작동하게 되어 있다.

MENU일 때는 ON/OFF를 operator가 직접 조작할 수 있도록 버튼식의 스위치가 있다. SBR 반응기에 이상이 생기거나 CIMON프로그램 수정을 한다거나 혹은 이상이 있을 때, 그리고 STD card의 오류가 발생했을 때에는 operator는 AUTO로 되어 있는 스위치를 MENU로 전환한 후 인위적으로 SBR반응기를 조작할 수 있다.

2.5.3 CIMON 구성

CIMON은 KDT라는 회사에서 만든 제품인데, 이 소프트웨어는 HMI를 실현시키기 위해서 개발한 소프트웨어이다. HMI(Human Machine Interface)란 인간과 기계가 별개가 아닌 하나가 된다는 의미로 볼 수 있는데 이것은 자동화를 위한 기본적인 Interface가 되는 것이다.

본 SBR의 화면은 설정화면과 트렌드화면으로 구성되는데 설정화면은 SBR의 각 단계별 시간을 임의로 조정할 수 있다. 이러한 구성으로 인해 SBR의 각 단계별 시간을 최적화할 수 있는 장점을 지니고 있다. 또 VBscript라는 프로그램 언어를 이용하여 각 단계에 대한 세부적인 프로그램 수정이 가능한데 프로그램을 구성하다보면 조금의 제약성이 있음을 느끼게 된다. 기계와 프로그램이 서로 연동되는 것이라 프로그램만으로는 작동이 잘 되더라도 서로간에 연동을 시켰을 때는 예러 발생을 유도하기도 한다.

2.5.4 STD card와 Panel간의 전기적 연결

STD card와 Panel간의 연결은 Relay에 의한 접점으로 이루어진다. STD card에서 computer를 통해 받은 신호는 Panel에 전기를 ON/OFF 하는 기능을 맡게 된다. SBR의 각 유입펌프, 유출펌프, 교반기, 블로어에는 릴레이가 접점되면 ON되고 릴레이가 비접점되면 유입펌프, 유출펌프, 교반기, 블로어가 OFF되는 것이다.

2.5.5 STD card와 CIMON간의 통신 연결

CIMON에서의 유입펌프, 유출펌프, 교반기, 블로어의 ON/OFF를 설정해주면 RS232 포트를 이용해서 STD card와의 통신으로 STD card는 유입펌프, 유출펌프, 교반기, 블로어 ON/OFF를 결정하여 STD card의 릴레이로 전달하게 된다. STD card는 일종의 작은 컴퓨터라고 할 수 있다. DI(Digital Input), DO(Digital Output), AI(Analog Input), AO(Analog Output), CPU(Central Processing Unit)로 구성된다. Digital은 0과 1의 신호만을 인식하고, Analog는 \pm 의 값을 인식한다.

DI, DO에는 ON/OFF기능만 하는 유입펌프, 유출펌프, 교반기, 블로어등이 연결되고, AI, AO에는 pH, DO, ORP 등이 연결되어 실시간으로 데이터를 컴퓨터나 전기 패널의 계기판으로 데이터 수치를 전달하게 된다.

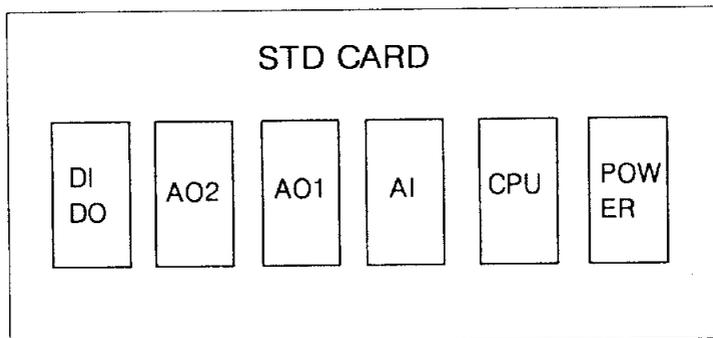


Fig. 2.3 Configuration of STD card.

2.5.6 자동제어 소프트웨어 프로그래밍

① VBscrip

다음의 프로그램 소스는 Cimon의 VBscript의 일부분이다. 총 10단계로 이루어진 script중 1단계의 경우를 나타낸 것이다. Anoxic1에서는 탈질 완료시점을 1분간의 dORP로 찾은 후 단계를 Oxici1으로 전환하기 전에 P release를 위한 추가시간을 설정하고, 나머지의 Anoxic1에서의 시간은 삭제했다. Oxici1에서는 질산화 완료 시점을 1분간의 dORP로 찾은 후 Anoxic2로 단계 전환을 하는데 이때 Oxici1에서의 나머지 시간은 삭제하였다.

```
Sub Start()
am = GetTagVal("SBR1_AUTO")
    if am = 1 then
SetTagVal "a3_test",0
SetTagVal "next_ok",0
SetTagVal "min_cnt2",0
SetTagVal "add_f",0
SetTagVal "test1",0
SetTagVal "test2",0

    orp1=GetTagVal("ORP")
    orp2=GetTagVal("ORP")
    orp3=1000
----- 변수 초기화
cmf$=GetTagVal("콤보1")
Select Case cmf$
Case "호기1"
SetTagVal "현재단계","호기1"
Case "호기2"
SetTagVal "현재단계","호기2"
Case "무산소1"
SetTagVal "현재단계","무산소1"
Case "무산소2"
SetTagVal "현재단계","무산소2"
Case "침전"
SetTagVal "현재단계","침전"
Case "유출"
SetTagVal "현재단계","유출"
End Select
bat=GetTagVal("batch")
if bat=0 then
```

```
----- 단계 구분
SetTagVal "시작시각",timestr(12)+timestr(5)
end if
```

```
a1 = GetTagVal("단계1_설정시간")
if a1 > 0 then
Index% = GetTagVal("체크1_유입")
If Index%=1 Then
a_tag= a_tag or 1
Else
a_tag= a_tag and 254
End If
Index% = GetTagVal("체크1_유출")
If Index%=1 Then
a_tag= a_tag or 2
Else
a_tag= a_tag and 253
End If
Index% = GetTagVal("체크1_교반기")
If Index%=1 Then
a_tag= a_tag or 4
Else
a_tag= a_tag and 251
End If
Index% = GetTagVal("체크1_블로어")
If Index%=1 Then
a_tag= a_tag or 8
Else
a_tag= a_tag and 247
End If
Index% = GetTagVal("체크1_유입12")
If Index%=1 Then
a_tag= a_tag or 16
Else
a_tag= a_tag and 239
End If
```

```
SetTagVal "DO_VALUE",a_tag
```

```
----- 각종 펌프 및 블로어, 교반기 제어
```

```
t1#=Now()
ts#=Second(t1#)
If ts# = 0 Then
min_cnt=-1
else
min_cnt=0
min_cnt2=0
end if
```

```
----- 시간 인식
```

```
While 1
am = GetTagVal("SBRI_AUTO")
if am =1 then
```

```

a1=GetTagVal("단계1_설정시간")
alf=GetTagVal("무산소1_무시값1")
cmf$=GetTagVal("콤보1")
if (cmf$="무산소1") then
if alf < min_cnt then
a1=GetTagVal("단계1_설정시간")
inputT=GetTagVal("유입시간")
a1b=GetTagVal("단계1_경계치")
a4 = (a1 - min_cnt)
SetTagVal "test1",a4
add_save=GetTagVal("add_save1")
if (a1b <= 0 and orp3 <= a1b and orp3<1000) then
next_ok=1
add_f = 1
SetTagVal "next_ok",next_ok
SetTagVal "add_f",add_f
end if
if next_ok then
if min_cnt2 >= add_save then
SetTagVal "단계진행시간",0
SetTagVal "단계1 시간",0
min_cnt2=0
add_f=0
next_ok = 0
SetTagVal "add_f",add_f
runscript("단계2")
stopscript("start")
end if
end if
end if
end if
----- ORP 값 제어
t1#=Now()
ts#=Second(t1#)
If ts# = 0 Then
min_cnt = min_cnt + 1
if add_f then
min_cnt2=min_cnt2 + 1
SetTagVal "min_cnt2", min_cnt2
end if
----- 시간 제어
five_min = (min_cnt mod 1)
if five_min=0 then
orp1=GetTagVal("ORP")
orp3=orp1-orp2
orp2=orp1
end if
----- dORP 계산
alf=GetTagVal("유입시간")
If min_cnt >= alf Then
SetTagVal "DO_유입",0

```

```

End If
alf=GetTagVal("유입시간3")
If min_cnt >= alf Then
SetTagVal "DO_유입2",0
End If
----- 유입펌프 제어
if a1<=min_cnt then
min_cnt=0
SetTagVal "단계1_시간",min_cnt
runscript("단계2")
stopscript("start")
end if
----- 단계 시간 제어
SetTagVal "단계1_시간",min_cnt
SetTagVal "단계진행시간",min_cnt

End if
sleep(1000)
end if
Wend
Else
min_cnt=0
RunScript("단계2")
StopScript("start")
End if
----- 단계 이동 제어
Else
MsgBox "MANUAL 상태입니다."
StopScript("start")
End if
End Sub

```

② 자동제어의 순서도

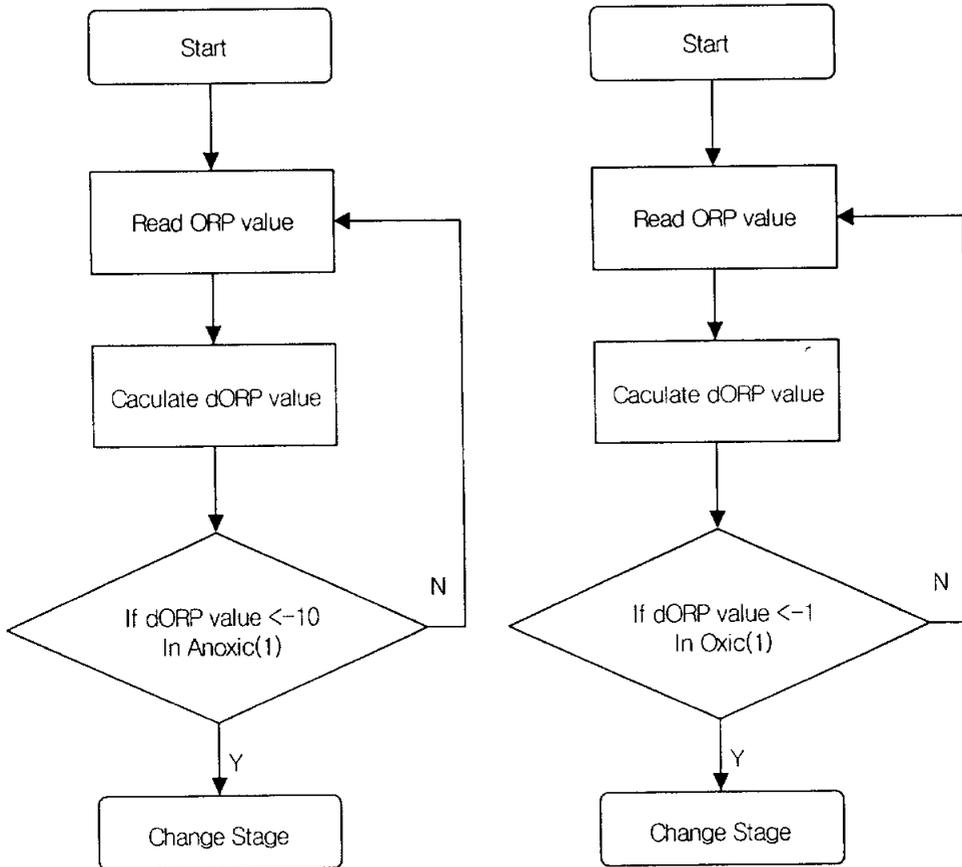


Fig. 2.4 Flowchart of automatic control system in Anoxic1 and Oxid1.

Fig. 2.4는 Anoxic1과 Oxid1에서의 탈질과 질산화에 대한 dORP값에 대한 제어를 나타내었다. 단계1이 시작되면 ORP 값을 읽어 들이고 1분마다의 ORP 값을 현재 ORP 값과 이전 ORP 값의 차이를 계산한다. Anoxic1에서 dORP 값이 -10보다 작으면 단계 이동을 하고, 그렇지 않으면 다시 ORP 값을 읽어 들이고 dORP를 계산하는 Loop를 거치게 된다. Oxid1의 경우도 Anoxic1과 같은 형태의 Loop를 이룬다.

2.6 모델링

모델링한 값과 유입수와 슬러지의 특성을 맞춰나가는 것을 Modeling calibration이라고 한다.

Activated Sludge Model No.1(ASM1)

이전의 모델링은 heterotrophic process에 관해서만 이루어 졌다. 허나 ASM1은 생물학적 처리공정에서의 처리수 수질에 차이를 나타내는 이유가 반응조의 MLSS의 농도와 전자수용체의 종류에 따라 다르다는 것을 발견하고 MLSS의 농도의 종류를 heterotrophic에만 그치는 것이 아니라 autotrophic에 관한 수식을 유도하게 된다. ASM1은 Mass balance를 COD로 나타내었다(Peter, 1999).

Activated Sludge Model No.2(ASM2)

ASM2는 세포구분을 각각의 세포에 대해 구분하지 않고 biomass의 평균에 대해 고려하였다. ASM1에서는 COD와 전자수용체, 질소에 대한 세가지를 기본으로 이루어졌지만 ASM2는 이 세가지에다가 인에 대한 사항을 추가하였다. ASM2에서는 Fermentation에 관한 항목을 추가하였다. 그리고 호기 조건에서의 PAOs와 TSS(total suspended solids)이 관여하는데 주목하였다(Henze, 1995).

Activated Sludge Model No.2d(ASM2d)

ASM2d는 ASM2의 확장판이다. ASM2에서 PAOs에 관해서 호기조건에서만 언급했으나, ASM2d는 탈질에 관련되 PAOs를 포함하였다. 인 제거 mechanism 은 인 축적 미생물 X_{PAO} 에 의하여 혐기 상태에서 S_A 를 섭취하여 X_{PHA} 형태로 저장을 하고 X_{PP} 를 용해성분 PO_4 로 방출하고, 호기 상태가 되면 X_{PHA} 를 이용하여 반응조 내에 있는 용해성 PO_4 를 섭취하여 X_{PP} 형태로 저장하는 것으로 이를 통하여 반응조 내에 인을 제거 시키게 된다(Henze, 1999).

Table 2.4 Definition of soluble components

용어	의미	설명
S_A	• 아세트산으로 표시되는 발효산물	• 발효는 생물공정에 포함. 따라서 발효과정의 최종생성물인 발효산물은 다른 용해성 유기물과는 분리하여 고려 • 혐기성 분해 (유기물질 \Rightarrow 아세트산 \Rightarrow 메탄, 이산화탄소)
S_{ALK}	• 알칼리도	• 생물반응에서 전하량의 보존여부를 알아보는데 이용 • 알칼리도는 중탄산염으로 가정
S_F	• 발효가능 유기물질 (분해가 쉬운 물질)	• COD중 이성분은 중속영양 미생물군의 생분해 과정에 곧바로 이용될 수 있다
S_I	• 난분해성 물질 (INERT)	• 폐수처리과정에서 분해되지 않고 유출수로 배출
S_{N2}	• 용존상태의 질소	• 탈질반응에 의한 생성물로 가정 • 수중 녹아있는 용존상태
S_{NH4}	• 암모늄+암모니아성 질소 (총 암모니아)	• 실제로는 암모늄이온과 암모니아와 같이 공존하나 전하량 평형을 위해 암모늄이온만 있는 것으로 가정
S_{NO3}	• 질산+아질산성 질소	• 아질산성 질소는 별도의 성분으로 구분하지 않고 질산성 질소에 포함되는 것으로 가정
S_{O2}	• 용존산소	• 용존산소는 기체전달과정을 거치게 된다
S_{PO4}	• 용해상태의 인	• 인은 pH에 관계없이 인산인의 형태로 존재
S_S	• 빨리 생분해되는 유기물질(S_A+S_F)	• COD를 유발하는 아세트산+분해가능물질

Table 2.5 Definition of particle components

용어	의미	설명
X_{AUT}	• 독립영양 질산화 미생물군	• 질산화 미생물군은 독립영양 세균으로 Nitrosomonas와 nitrobactor가 포함
X_H	• 종속영양미생물군	• Heterotrophs : 유기물질 산화 미생물, 탈질 미생물 • 용해성 유기물질(S_A+S_F)
X_I	• 난분해성 입자성 유기물질	• 시스템내에서는 분해되지 않으며 활성슬러지입자와 함께 응집되어 제거, 유입수/ 내생분해중 생성
X_{PAO}	• 인축적미생물군 (PAOs)	• PAO의 농도에는 세포내 저장물질 PP와 PHA는 포함되지 않으며 순수하게 이 미생물군의 생체량만을 나타낸다.
X_{PIA}	• 인축적미생물의 세포내 저장물질	• PAO의 양에는 포함되지 않으나 COD 측정시에 나타날 수 있다.
X_{PP}	• 인축적 미생물군의 세포내 무기성 저장물질	• PAO의 양에는 포함되지 않는다. • 입자성 인의 일부이며 총인(TP)의 일부로 분석, 측정
X_S	• 느리게 분해되는 입자성 유기물질	• 일단 용존성화 되어야 하므로 느리게 생분해 • 가수분해되어 만들어진 생성물(S_F)는 발효가정에 이용
X_{MEOH}	• 금속수산화물	• 유입폐수내 존재하거나 처리공정에서 투입해주는 금속수산화물, 인과 결합하여 침전물을 형성할 있는 양
X_{MEP}	• 금속-인산화물	• 금속염이 인과 결합하여 형성된 침전물
X_{TSS}	• 총부유고형물	• 양론적으로 농도를 계산하기 위해 미생물 동역학적 모델에 도입

Table 2.6 A stoichiometric matrix for ASM2d for soluble

Stoichiometric matrix for soluble components										
Process	component expressed as>	S _{O2} O ₂	S _F COD	S _A COD	S _I COD	S _{NH4} N	S _{N2} N	S _{NO3} N	S _{PO4} P	S _{ALK} Mole
1	Aerobic Hydrolysis		1.00			0.01				0.001
2	Anoxic Hydrolysis		1.00			0.01				0.001
3	Anaerobic Hydrolysis		1.00			0.01				0.001
Heterotrophic organisms : X _H										
4	Growth on S _F	-0.60	-1.60			-0.022			-0.004	-0.001
5	Growth on S _A	-0.60		-1.60		-0.07			-0.02	0.021
6	Denitrification with S _F		-1.60			-0.022	0.21		-0.004	0.014
7	Denitrification with S _A			-1.60		-0.07	0.21		-0.02	0.036
8	Fermentation of S _F		-1	1		0.03			0.01	-0.014
9	Lysis					0.031			0.01	0.002
Phosphorus accumulating organisms(PAO) : X _{PAO}										
10	Storage of PHA			-1					0.40	0.009
11	Aerobic storage of PP	-0.20							-1	0.016
12	Anoxic storage of PP						0.07	-0.07	-1	0.021
13	Aerobic growth	-0.60				-0.07			-0.02	-0.004
14	Anoxic growth					-0.07	0.21	-0.21	-0.02	0.011
15	Lysis of PAO					0.031			0.01	0.002
16	Lysis of PP								1	-0.016
17	Lysis of PHA			1						-0.016
Nitrifying organisms(autotrophic organisms) : X _{ACT}										
18	Aerobic Growth	-18.0				-4.24		4.17	-0.02	-0.60
19	Lysis					0.031			0.01	0.002
Simultaneous precipitation of phosphorus with ferric hydroxide(Fe(OH) ₃) :										
20	Precipitation								-1	0.048
21	Redissolution								1	-0.048

Table 2.7 A stoichiometric matrix for ASM2d for particulate

Stoichiometric matrix for soluble components											
Process	component expressed as>	X _I COD	X _S COD	X _H COD	X _{PAO} COD	X _{PP} P	X _{PHA} COD	X _A COD	X _{TSS} TSS	X _{MEOH} TSS	X _{MEP} TSS
1	Aerobic Hydrolysis		-1						-0.75		
2	Anoxic Hydrolysis		-1						-0.75		
3	Anaerobic Hydrolysis		-1						-0.75		
Heterotrophic organisms : X _H											
4	Growth on S _F			1					0.90		
5	Growth on S _A			1					0.90		
6	Denitrification with S _F			1					0.90		
7	Denitrification with S _A			1					0.90		
8	Fermentation of S _F										
9	Lysis	0.10	0.9	-1					-0.15		
Phosphorus accumulating organisms(PAO) : X _{PAO}											
10	Storage of PHA					-0.40	1		-0.69		
11	Aerobic storage of PP					1	-0.20		3.11		
12	Anoxic storage of PP					1	-0.20		3.11		
13	Aerobic growth				1		-1.60		-0.06		
14	Anoxic growth				1		-1.60		-0.06		
15	Lysis of PAO	0.10	0.90		-1				-0.15		
16	Lysis of PP					-1			-3.23		
17	Lysis of PHA						-1		-0.60		
Nitrifying organisms(autotrophic organisms) : X _{AUT}											
18	Aerobic Growth							1	0.90		
19	Lysis	0.10	0.90					-1	-0.15		
Simultaneous precipitation of phosphorus with ferric hydroxide(Fe(OH) ₃) :											
20	Precipitation								1.42	-3.45	4.87
21	Redissolution								-1.42	3.45	-4.87

Table 2.8 Process rate equation and kinetic parameterfor ASM2d.

Process	Process rate equation									
Hydrolysis Processes										
1. aerobic hydrolysis	$K_h \cdot$	$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{X_s/X_H}{K_H + X_s/X_H}$	\cdot	X_H					
2. anoxic hydrolysis	$K_h \cdot \beta_{SO_2} \cdot$	$\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{X_s/X_H}{K_H + X_s/X_H}$	\cdot	X_H				
3. anaerobic hydrolysis	$K_h \cdot \beta_{H_2} \cdot$	$\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{K_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{X_s/X_H}{K_H + X_s/X_H}$	\cdot	X_H				
Heterotrophic Organisms : X_H										
4. Growth on S_F	$\mu_H \cdot$	$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{S_F}{K_F + S_F}$	$\frac{S_F}{S_F + S_P}$	$\frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_{PO_4}}{S_P + S_{PO_4}}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$	\cdot	X_H	
5. Growth on S_A	$\mu_H \cdot$	$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{S_A}{K_A + S_A}$	$\frac{S_A}{S_F + S_A}$	$\frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_{PO_4}}{S_{PO_4} + S_{PO_4}}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$	\cdot	X_H	
6. Denitrification on S_F	$\mu_H \cdot \beta_{NO_2} \cdot$	$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_F}{K_F + S_F}$	$\frac{S_F}{S_F + S_P}$	$\frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$	\cdot	X_H
7. Denitrification on S_A	$\mu_H \cdot \beta_{NO_2} \cdot$	$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_A}{K_A + S_A}$	$\frac{S_A}{S_F + S_A}$	$\frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$	\cdot	X_H
8. Fermentation	$\mu_F \cdot$	$\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{K_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_F}{S_F + S_P}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$			\cdot	X_H	
9. Lysis	$b_H \cdot$	X_H								
Phosphorus accumulating organisms (PAO) : X_{PAO}										
10. storage of X_{PAO}	$\mu_{PAO} \cdot$	$\frac{S_A}{K_A + S_A}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$	$\frac{X_H/X_{PAO}}{K_H + X_H/X_{PAO}}$				\cdot	X_{PAO}	
11. aerobic storage of X_H	$\mu_{PAO} \cdot$	$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$	$\frac{X_{NH_4} X_{PAO}}{K_{NH_4} + X_{NH_4} X_{PAO}}$		$\frac{K_{ALK} X_H X_{PAO}}{K_{ALK} + K_{ALK} X_H X_{PAO}}$	\cdot	X_{PAO}	
12. anoxic storage of X_H	$\mu_{PAO} \cdot$	$\beta_{NO_2} \cdot$	$\frac{K_{O_2}}{S_{O_2}}$	$\frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}}$						
13. aerobic growth on X_{NH_4}	$\mu_{PAO} \cdot$	$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$		$\frac{X_{NH_4} X_{PAO}}{K_{NH_4} + X_{NH_4} X_{PAO}}$	\cdot	X_{PAO}	
14. anoxic growth on X_{NH_4}	$\mu_{PAO} \cdot$	$\beta_{NO_2} \cdot$	$\frac{K_{O_2}}{S_{O_2}}$	$\frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}}$						
15. Lysis of X_{PAO}	$b_{PAO} \cdot$	$X_{PAO} \cdot$	$S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$							
16. Lysis of X_{PP}	$b_{PP} \cdot$	$X_{PP} \cdot$	$S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$							
17. Lysis of X_{PIA}	$b_{PIA} \cdot$	$X_{PIA} \cdot$	$S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$							
Nitrifying organisms (autotrophic organisms) : X_{AUT}										
18. aerobic growth of X_{AUT}	$\mu_{AUT} \cdot$	$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$	$\frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4} + S_{NH_4}}$	$\frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}}$	$\frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$			\cdot	X_{AUT}	
19. Lysis of X_{AUT}	$b_{AUT} \cdot$	X_{AUT}								
Simultaneous precipitation of phosphorus with ferric hydroxide Fe(OH)₃										
20. precipitation	$k_{PR} \cdot S_{PO_4} \cdot X_{MEDI}$									
21. Redissolution	$k_{RD} \cdot X_{MEDI} \cdot$	$S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$								

제 3 장 실험장치 및 실험방법

3.1 SBR 반응조

본 실험에 이용된 SBR 실험장치를 Fig. 3.1에 나타내었다. SBR 반응조는 두께가 10 mm인 아크릴을 이용하여 총 50 L가 되도록 설계하였으며, 이때의 유효 용적은 36 L이었다. 미생물은 S 하수처리장의 반응슬러지를 식종하여 약 30일간 steady state 상태에 이를 때까지 순치하였으며, HRT는 10hr이고 MLSS 농도는 5,000 ~ 7,000 mg/L 로 유지하였다. 이때의 MLSS와 MLVSS의 비율은 0.75 ~ 0.86이었다. 반응기 외부에는 항온수조를 설치하여 내부의 온도가 25 ± 2 °C를 유지할 수 있도록 온도 조절기를 설치하였으며, 반응조 내의 완전혼합을 위해서 교반기의 날개를 충분히 길게 하여 모서리 지역의 dead zone 현상을 방지하였다. 교반기는 감속기가 부착된 장치를 이용하여 교반속도를 1600rpm/min으로 유지할 수 있도록 하였다. 송풍량은 10L/min으로 하였다.

Control Panel은 전기적 신호를 컴퓨터로 보내거나 컴퓨터에서 전달된 ON/OFF 작업 또는 ORP 제어를 통한 공정단계의 전환과 시간에 의한 단계 전환을 할 수 있게 HMI(Human Machine Interface)를 구현하였다. SBR 공정의 운전상태를 측정할 수 있는 계측기로는 용존산소 농도를 측정하는 DO meter, pH meter, 산화환원전위(ORP)계 등이 설치하였다.

본 연구에서 사용한 센서로는 pH meter(pH-6000), ORP meter(US Filter Strantrol 880), DO meter(DO-600) 3종류를 장착하였으며, 80C320KC, 통신모듈과 각종 Relay, Control panel을 사용하였다. 자동제어 프로그램으로는 CIMON을 이용하였으며, 단계를 진행하는 과정은 VBScript를 이용하여 Anoxic1 - Oxid1 - Anoxic2 - Oxid2 - Settle - Draw의 순으로 반복할 수 있게 프로그램을 구성하였다. CIMON 프로그램 내의 Script에서는 각 단계를 전환할 수 있는 프로그램을 설계하였으며, 질산화 완료점과 탈질 완료점이 나타날 때 반응 단계 전환을 위한 프로그램을 설계하였다. 그리고 센서들로부터 읽어 들이는 데이터들은 하루단위로 저장할 수 있도록 프로그램을 설계하였다.

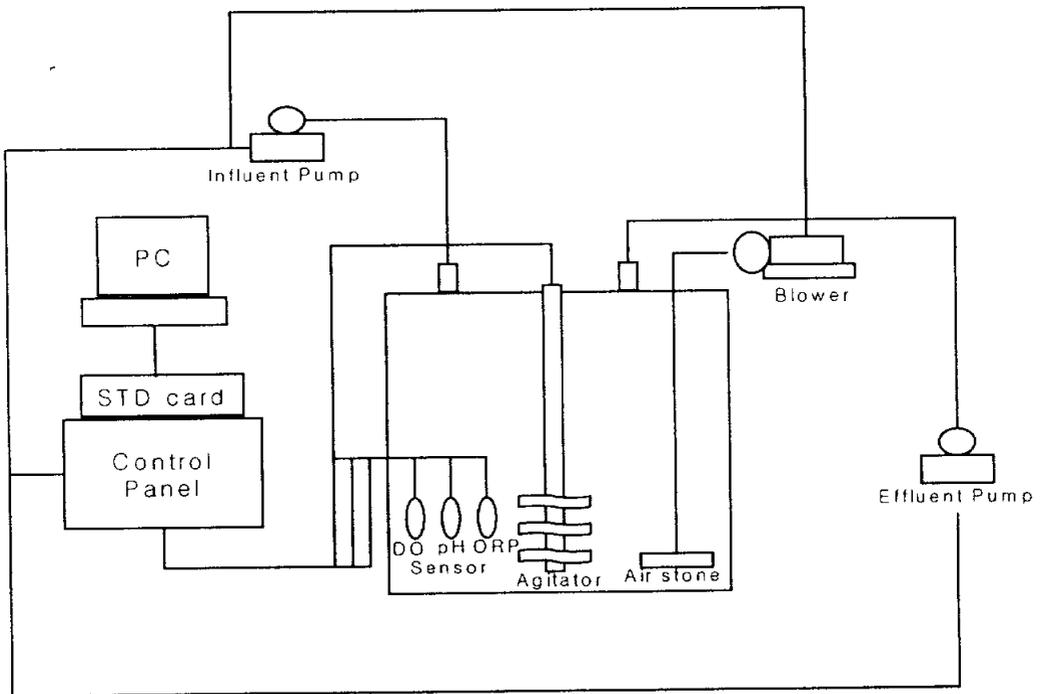


Fig. 3.1 Schematic of the operation strategy of the SBR during a cycle.

3.2 실험방법

3.2.1 시료의 조성

탄소원으로는 글루코스를 이용하여 COD_{Cr} 100 ~ 200 mg/L, 질소와 인의 공급은 NH₄Cl과 KH₂PO₄를 이용하여, 각각 TN 50 mg/L, TP 6mg/L로 합성하였다. 질산화에 의한 pH의 저하를 막기 위하여 충분한 알칼리성분(NaHCO₃)도 공급하였다.

3.2.2 Cycle time

본 연구의 cycle time은 유(2002)의 실험 및 이(2001)의 실험에서 질소 및 인의 제거에 적정 cycle time으로 나타난 결과를 이용하였다. 유(2002)의 자동제어에 의한 나머지 시간은 내생 탈질을 위해 Anoxic2 단계로 전달하였으나, 본 연구에서는 내생 탈질 속도가 느리기 때문에 Run4에서 Anoxic1과 Oxid1의 자동제어에 의한 나머지 시간을 Anoxic2로 보내지 않고 소멸 시켰다. 그 시간을 소멸 시킴으로써 상대적으로 HRT의 단축 효과를 얻고자 하였다. Fig 3.2에 운전 모드 형태를 나타내었다.

Run1은 Anoxic1(40) - Oxid1(80) - Anoxic2(50) - Oxid2(10) - Settle(30) - Draw(30)으로 구성하여 1 cycle을 총 4시간으로 설정하였다. Run1의 단계 설정을 하게 된 이유는 이전 연구에서 Anoxic1(102) - Oxid1(138) - Anoxic2(50) - Oxid2(10) - Settle(30) - Draw(30)으로 운전하였다. 자동제어의 결과에 따른 단축된 시간을 본 연구에서 적용하여 연구를 수행하였다. 유입은 무산소1에서 30분 주입하였고 외부탄소원으로는 메탄올을 Anoxic2에서 500 mL/min의 유속으로 5분간 주입하였다.

Run2는 Anoxic1(40) - Oxid1(80) - Anoxic2(50) - Oxid2(10) - Settle(30) - Draw(30)으로 구성하여 1 cycle을 총 4시간으로 설정하였다. 유입을 분할 주입을 하였는데 이는 외부탄소원을 임의로 주입하면 외부탄소원에 따른 비용이 추가되므로 유입수를 최대한 이용한다는 의도에서 Anoxic1에서 20분, Anoxic2에서 10분 주입하였다. 유입 30분중 분할 주입의 비율 2:1으로 한 이유는 이(2001)의 연구 결과에서 분할

주입의 경우 전체적인 처리 효율이 가장 양호하다는 결론에 근거하여 연구를 수행하였다.

Run3은 Anoxic1(60) - Oxidic1(80) - Anoxic2(30) - Oxidic2(10) - Settle(30) - Draw(30)으로 구성하여 1 cycle을 총 4시간으로 설정하였다. 역시 분할 주입을 Anoxic1과 Anoxic2에서의 비율을 2:1으로 하였다. 그러나 Run2에서 Anoxic1과 Anoxic2의 시간 비율이 4:5이다. 분할 주입의 비는 2:1이었다. 분할 주입의 경우 Anoxic1에 탈질완료가 되기까지 25분정도 소요되었다. 이는 Run2에서의 Anoxic1이 40분인데 25분 정도의 탈질시간을 빼면 15분이 남는다. 15분이란 시간은 P release를 하기에는 부족한 시간이기때문에 Anoxic2에서의 20분을 Anoxic1에 추가 하여 Anoxic1을 60분, Anoxic2를 30분으로 운전하였다.

Run4는 Run3의 운전 시간과 동일하게 하였으며, 자동제어를 실시하였다. 이(2001)과 유(2002)에 의해 자동제어는 Anoxic1에서는 탈질 완료 시점이 나타나면 Oxidic1단계로 전환하고 남은 시간은 Savetime이라하여 Anoxic2에서 계속 운전하도록 하였으나, 본 연구에서는 Anoxic1에서 탈질 완료 시점이 나타나면 단계를 전환하되 30분간의 추가 운전을 수행 하였었다. 30분이란 시간은 탈질이 완료되고 난후 혐기조건에서 무산소 조건을 형성하여 P release 유도하기 위해서이다. 30분의 근거는 본 연구에 실험 결과로써 30분이 지나면 P release가 거의 완료된 것으로 판단하였기 때문이다. 만약 탈질이 완료되고 남은 시간이 30분보다 작다면 처음의 60분만큼만 운전하고 Oxidic1 단계로 전환하도록 하였다. 유(2002)의 연구에서는 Oxidic1 단계에서는 질산화 완료점이 생기면 Anoxic2 단계로 전환하고 남은 시간을 Savetime이라 하여 Anoxic2에서 남은 시간을 내생 탈질을 위해 계속 운전하도록 하였다. 그러나 본 연구에서는 Oxidic1에서 탈질 완료점이 나타나면 Anoxic2로 단계를 전환하되 Oxidic1에서의 나머지 시간은 Anoxic2에서 진행 시키지 않았다. 그 이유는 내생 탈질을 시키는 시간에 사이클 시간을 단축시켜서 더 많은 유기물을 처리하기 위해서이다.

dORP는 이(2001), 유(2002)에서는 5분간격의 dORP 값을 구해서 질산화와 탈질에 관한 제어점으로 이용하였는데, dORP를 5분간격으로 설정했을 때는 질산화 탈질 제

어점을 정확히 찾을 수 없기에 본 연구에서는 dORP를 1분간격으로 설정하였다. dORP는 1분전의 ORP와 현재의 ORP 값의 차이를 말한다.

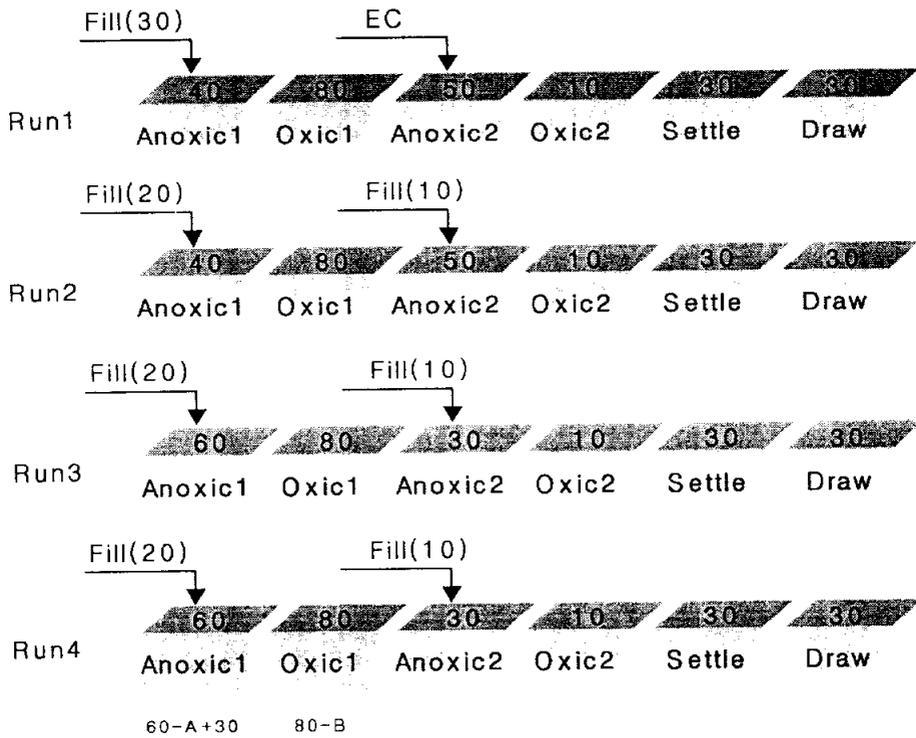


Fig. 3.2 Operation mode of SBR

3.3.3 분석방법

질산화와 탈질과정의 전체적 흐름을 자세히 확인하기 위하여 5분간격으로 시료를 채취하고 탈질과 질산화가 경향을 보이기 시작하는 시점에는 10분 간격 혹은 그 이상의 시간 간격을 두고 채취하였다. 5분과 10분사이에 암모니아와 탈질과 질산화 그리고 인방출과 인섭취정도를 파악하기 위해 즉석에서 실험을 하였으며, 기타 다른 실험들은 Standard Method에 근거하여 실험을 수행하였다. 본 연구에 사용되어진 실험방법을 Table 3.1에 나타내었다.

Table 3.1 Analytical Items and methods (Standard Method 20th, 1998)

Items	Experimental methods
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	Ammonia-selective electrode method using known addition
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	Ion Chromatography (Dionex co. ltd. DX-100)
$\text{NO}_2^- - \text{N}$	Ion Chromatography (Dionex co. ltd. DX-100)
$\text{PO}_4^- - \text{P}$	Ion Chromatography (Dionex co. ltd. DX-100)
COD	Potassium Dichromate Reflux Method
SS	Total solid dried at 103~105°C
Alkalinity	Potentionmetric titration method
pH	Electrode method
DO	Electrode method

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 운전조건 변화에 따른 영양소 제거

4.1.1 COD 제거

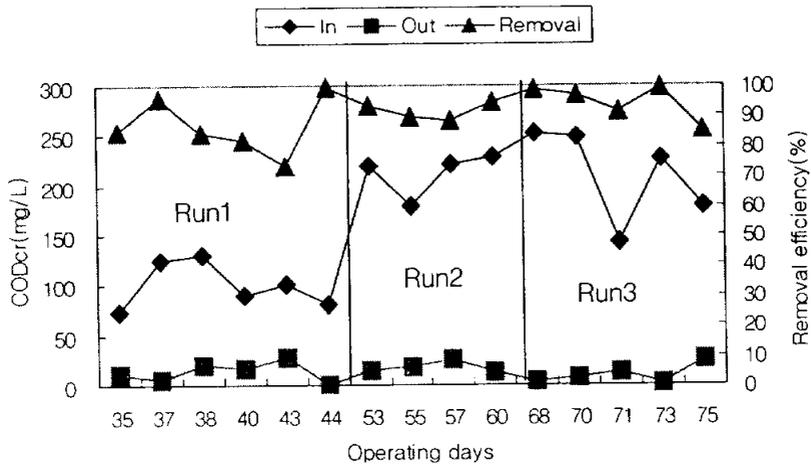


Fig. 4.1 Variation of COD concentration as operating mode.

Fig. 4.1은 운전 조건에 따른 COD 변화를 나타내었다. Run1의 경우는 일괄 주입 방식에 Anoxic 2에서 외부탄소원으로 메탄올을 주입한 경우이다. Run2와 Run3은 분할 주입이다. Run1과 Run2는 Anoxic1이 40분, Anoxic2는 50분으로 운전했으며, Run3는 Anoxic1은 60분, Anoxic2는 30분으로 운전한 경우이다. Run1은 탈질을 위해서 메탄올을 주입했기 때문에 COD를 유입수에 100mg/L에서 150mg/L정도로 주입하였다. Run2와 Run3는 메탄올 주입이 없이 분할 주입을 하기 때문에 탈질을 목적으로 유입 COD를 200mg/L에서 250mg/L정도로 주입하였다. 운전조건별 제거율은 85% ~ 99%의 제거율을 나타내었다.

4.1.2 TN 제거

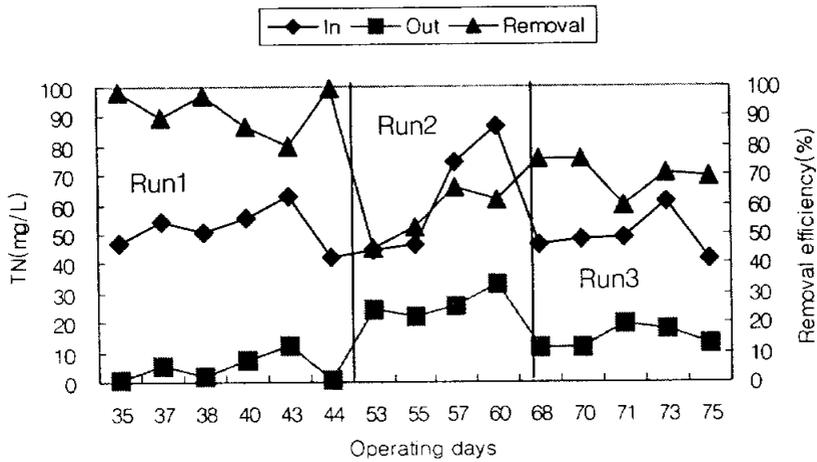


Fig. 4.2 Variation of TN concentration as operating mode.

Fig. 4.2는 운전조건 변화에 따른 TN 농도를 나타내었다. 메탄올을 사용하여 완전 탈질을 한 Run1의 경우에는 최고 99%까지의 TN 제거율을 나타냈다. Run2와 Run3는 TN 제거율이 75%로 다소 Run1에 비해서 제거율이 저조하였다.

4.1.3 NH₄⁺-N 제거

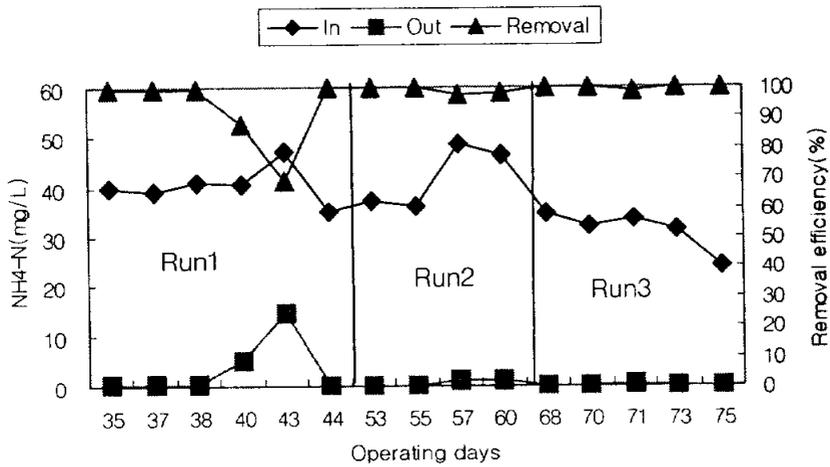


Fig. 4.3 Variation of NH₄⁺-N concentration as operating mode.

Fig. 4.3은 운전조건 변화에 따른 NH₄⁺-N 농도를 나타내었다. 매탄올을 이용한 Run1이나 분할 주입을 한 Run2, Run3 모두 99%의 제거율을 나타냈다. 이는 1 cycle에서의 호기시간이 80분이면 충분하다는 것이고 송풍량을 조절하여 동력비를 절감할 수 있음을 암시한다.

4.1.4 TP 제거

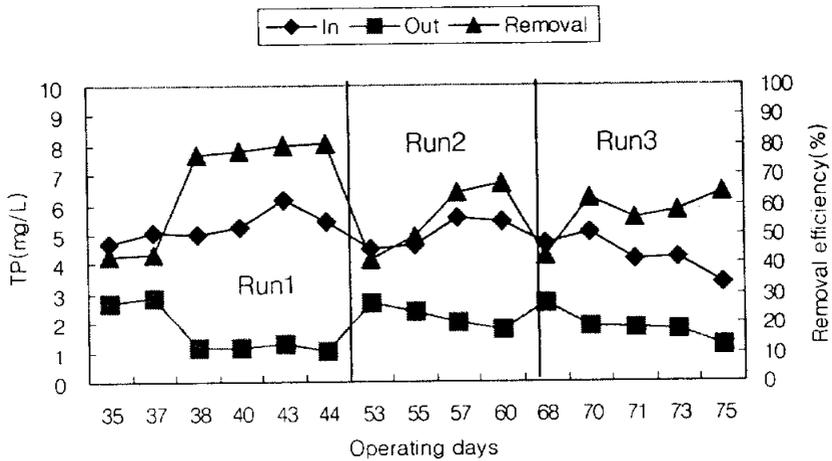


Fig. 4.4 Variation of TP concentration as operating mode.

Fig. 4.4는 운전조건 변화에 따른 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도를 나타내었다. 인은 인제거 미생물에 의해서 제거되는데 이는 인방출과 인섭취 과정을 통해서 이루어진다. TP의 경우 Run1에 비해서 Run2와 Run3는 처리율에 차이가 많이 나타났다. Run2와 Run3의 경우 분할주입으로 주입된 Anoxic2에서의 P가 Oxic2에서 충분히 섭취가 되지 못하여 처리율이 평균 60%정도를 나타내었다.

4.2 운전 조건 변화에 따른 ORP와 질소, 인 제거 특성

4.2.1 ORP변화

Fig. 4.5는 Run1, Run2, Run3의 ORP변화를 나타낸 것이다. Run1은 외부탄소원으로 메탄올을 이용한 경우이다. 전체적인 ORP 그래프에서 Anoxic1, Oxic1, Anoxic2, Oxic2, Settle, Draw 구간 모두 ORP값을 음의 값을 가지고 있다. Run2와 Run3는 유입초기에 ORP값이 상승하다가 다시 하강하는 형태이고 Run1은 변함이 없다. Run2와 Run3의 경우에는 분할주입의 경우로써 유출에서 남은 NO_3^- -N이 유입때의 COD를 제거하고 탈질을 하는 반응을 하므로 ORP값이 떨어진다. Run1의 경우는 NO_3^- -N이 유출에 없다. 외부탄소원 주입시 탈질율은 100%를 나타냈다. 그러므로 Run1은 유입 초기에 반응할 NO_3^- -N이 없어서 ORP 변화가 약한 것이라 판단된다. Oxic1이 시작되는 구간에서는 ORP값이 모두 증가한다. Run2과 Run3를 비교하면 Anoxic1과 Anoxic2를 조정할 것이다. Run2의 Anoxic1(40) - Anoxic2(50)을 Run3에서는 Anoxic1(60) - Anoxic2(30)으로 변경하였다. 40분과 60분 사이를 보면 Run3의 경우에 ORP값이 Run2보다는 조금 더 내려가는 것을 알 수 있다. 이는 Run3에 Anoxic1의 구간을 Run2의 Anoxic1 구간보다 20분 더 주었기 때문으로 판단된다. Oxic1이 끝날 때까지를 살펴보면 Run1은 2개의 변곡점은 가진다는 것을 발견할 수 있다. 세 가지의 SBR 반응조에서의 ORP변화를 살펴보면 무산소 구간에서는 ORP가 감소하며, 호기 구간에서는 ORP가 증가 하는 것을 알 수 있다.

Run1은 Paul(1998)과 Plisson(1995)가 제시한 α , β 점이 잘 나타나고 있다. α 는 81분에 β 는 126분에 나타나고 있다. Run2의 경우 Anoxic1 구간에서 x 가 나타난다.

ORP가 유입 초기에 5분가량까지 증가하는 것을 Run2, Run3에서 발견할 수 있었다. 이는 Oxic(20)가 끝나고 나서 바로 침전으로 전환되는 기간동안 DO가 완전히 소멸하지 못하고 남아 있음을 알 수 있었다. 유입초기에 교반을 시작함과 동시에 ORP는 남은 DO를 이용하여 산화반응을 하기 때문으로 보인다.

Fig. 4.6은 반응조내의 DO 농도에 대한 설명을 위해 나타내었다. A지점이 유출되고 남는 21.6L 지점이고 B지점은 침강에 의한 Microbes를 표시했다. A-B의 DO와 B이하의 DO가 조금의 차이를 나타내었다. B-C 구간의 DO는 0으로 내려가고 있었으나, A-B 구간은 DO가 남아 있는 상태였다. 즉 미생물층이 침전하는 구간에는 DO가 거의 0에 가까웠지만, 미생물 침전되고 난 후의 상징액은 DO가 많게는 1.5mg/L가 남아 있었다. 그리고 Anoxic1에서의 ORP와 dORP의 20분동안 변화를 Fig. 4.7에 나타내었다. Run2의 경우는 -103mV에서 50mV까지 상승하고 Run3의 경우는 33mV에서 112mV까지 상승하였다.

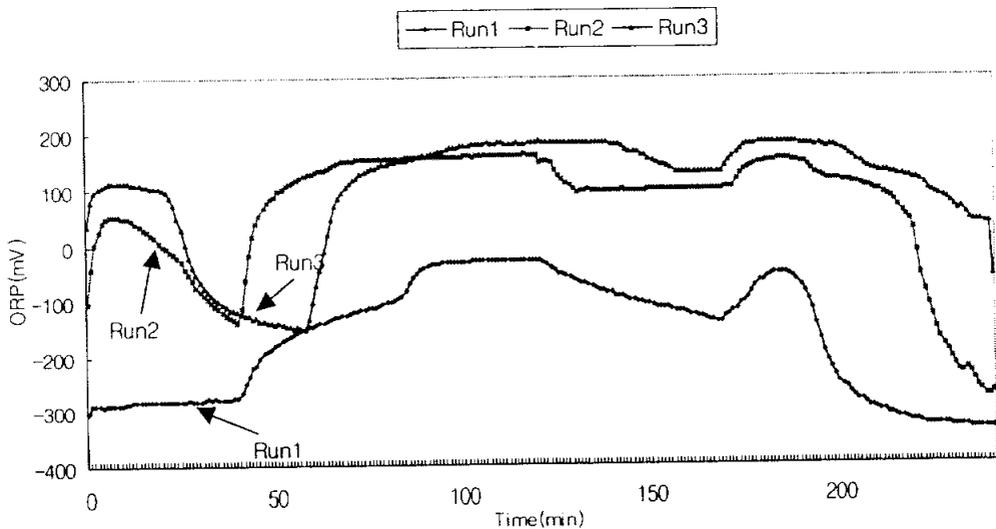


Fig. 4.5 Variation of ORP value in phase as Run1, Run2 and Run3.

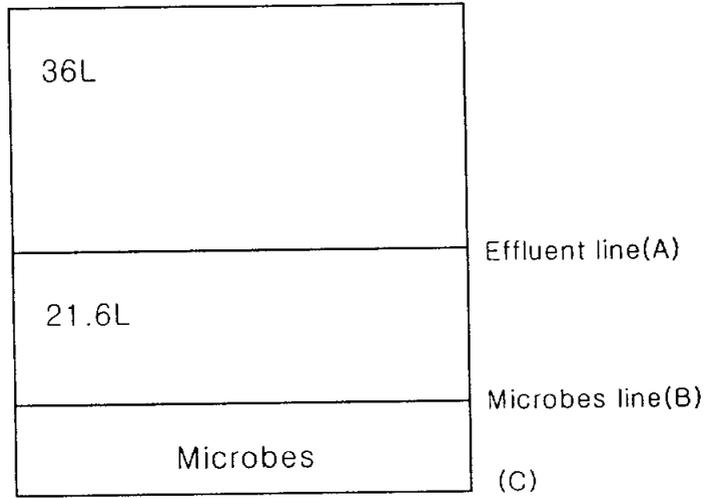


Fig. 4.6 Schematic of SBR in effluent.

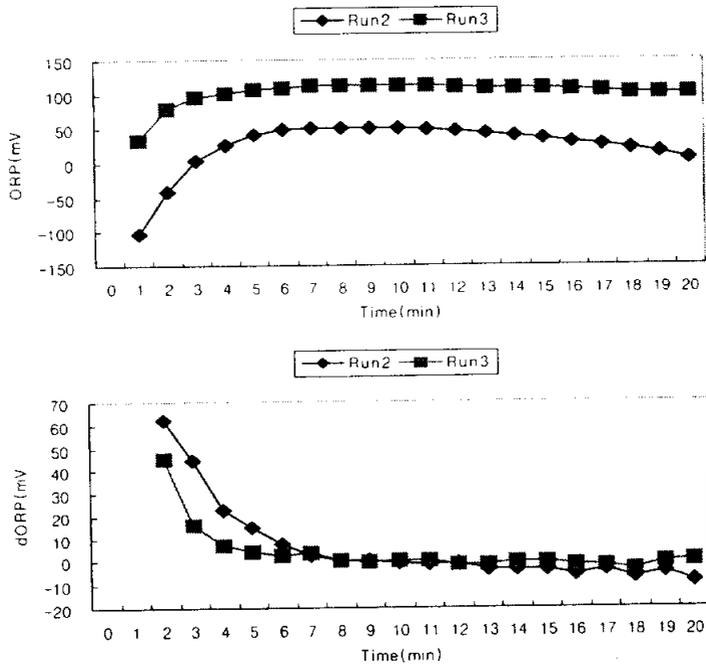


Fig. 4.7 Initial ORP and dORP value in Anoxic1.

Fig. 4.8은 Anoxic1 에서의 dORP를 1분과 5분으로 나타낸 것이다. 탈질완료 시점이 나타나는 Anoxic1 구간에서 17분에서 38분의 dORP와 ORP를 나타냈다. dORP를 5분으로 했을 경우 탈질에서 -10이하 값을 가지면 제어를 하였다(유,2002). dORP가 1분인 경우 27분 이후에 -10 이하 값이 나타났고 NO₃⁻-N 농도는 0이었다. 그리고 dORP 값은 -10이상으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 5분으로 dORP 값이 -10이하로 설정한다면 15분에 탈질완료 제어점으로 나타난다. dORP를 설정하면 NO₃⁻-N의 농도는 20분이 1mg/L이기 때문에 15분의 NO₃⁻-N의 농도는 1mg/L 이상이다. 1분으로 dORP를 설정한 경우에는 27분에 NO₃⁻-N의 농도가 0mg/L로 나타났다. 5분 dORP와 1분 dORP를 보았을 때 dORP 간격을 5분으로 설정 했을 때는 탈질 완료시점의 오류가 나타날 가능성이 있으며, 또한 탈질 완료 시점을 찾기 위해 항상 5분이란 시간을 기다려야한다. 하지만 1분 간격으로 dORP를 설정 하였을 때는 5분간격으로 설정하는 것보다 더욱 미세한 시간에서까지의 탈질 완료시점을 파악할 수 있다. 이이러한 이유로 본 연구에서는 dORP의 간격을 1분으로 설정하였다.

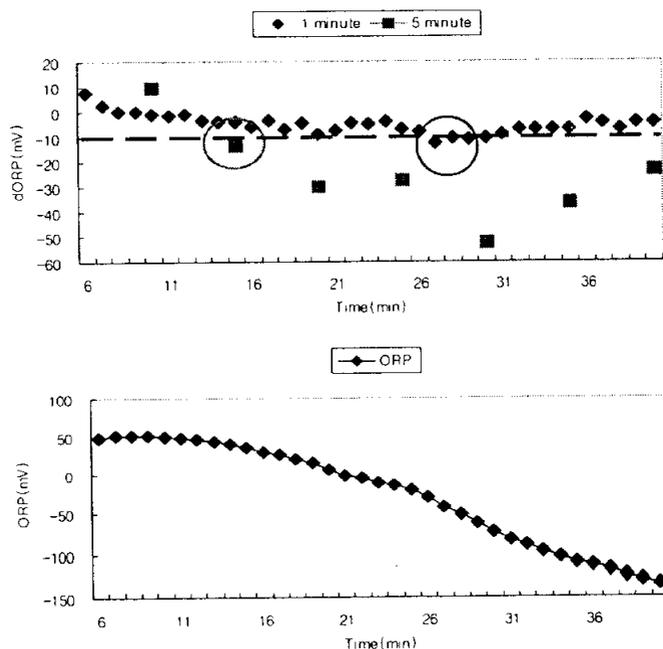


Fig. 4.8 Comparinon of dORP interval in Anoxic1.

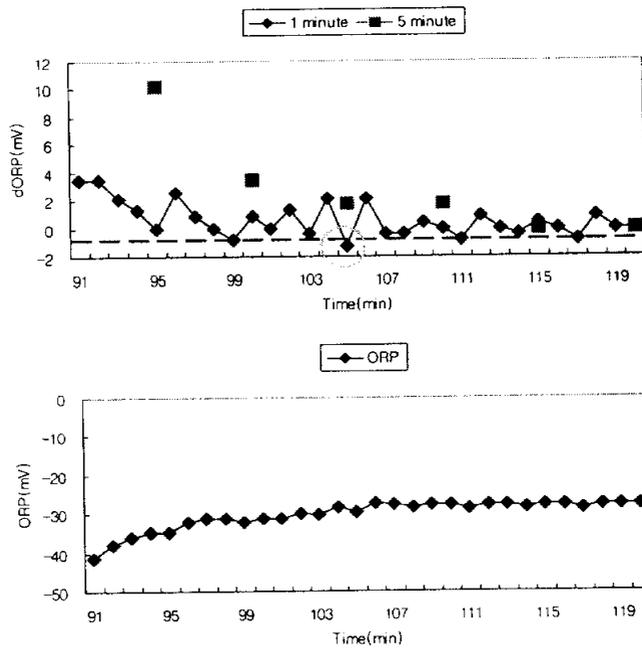


Fig. 4.9 Comparinon of dORP interval in Oxicl.

Fig. 4.9은 Oxicl 에서의 dORP를 1분과 5분으로 나타낸 것이다. 1분 간격으로 dORP를 계산하면 105분에 -1이하가 나오지만 dORP를 5분간격으로 계산했을 때는 -1이란 값을 찾을 수 없으며, 110분이 될 때까지 dORP가 1.71mV 값을 나타내었다. 이렇듯 5분 간격으로 dORP를 계산하여 자동제어에 적용한다면 질산화 완료시점 즉시 자동제어점을 찾지 못할 가능성이 있기 때문에 본 연구에서는 dORP를 1분간격으로 설정하였다.

Fig. 4.10은 각 운전 모드에 따른 ORP와 dORP 변화를 한 사이클만 나타내었다.

Fig 4.11은 각 운전 모드에 따른 세 사이클에 대한 ORP와 dORP 변화를 나타내었다. 처리수질이 안정된 상태에서의 ORP와 dORP의 그림이다.

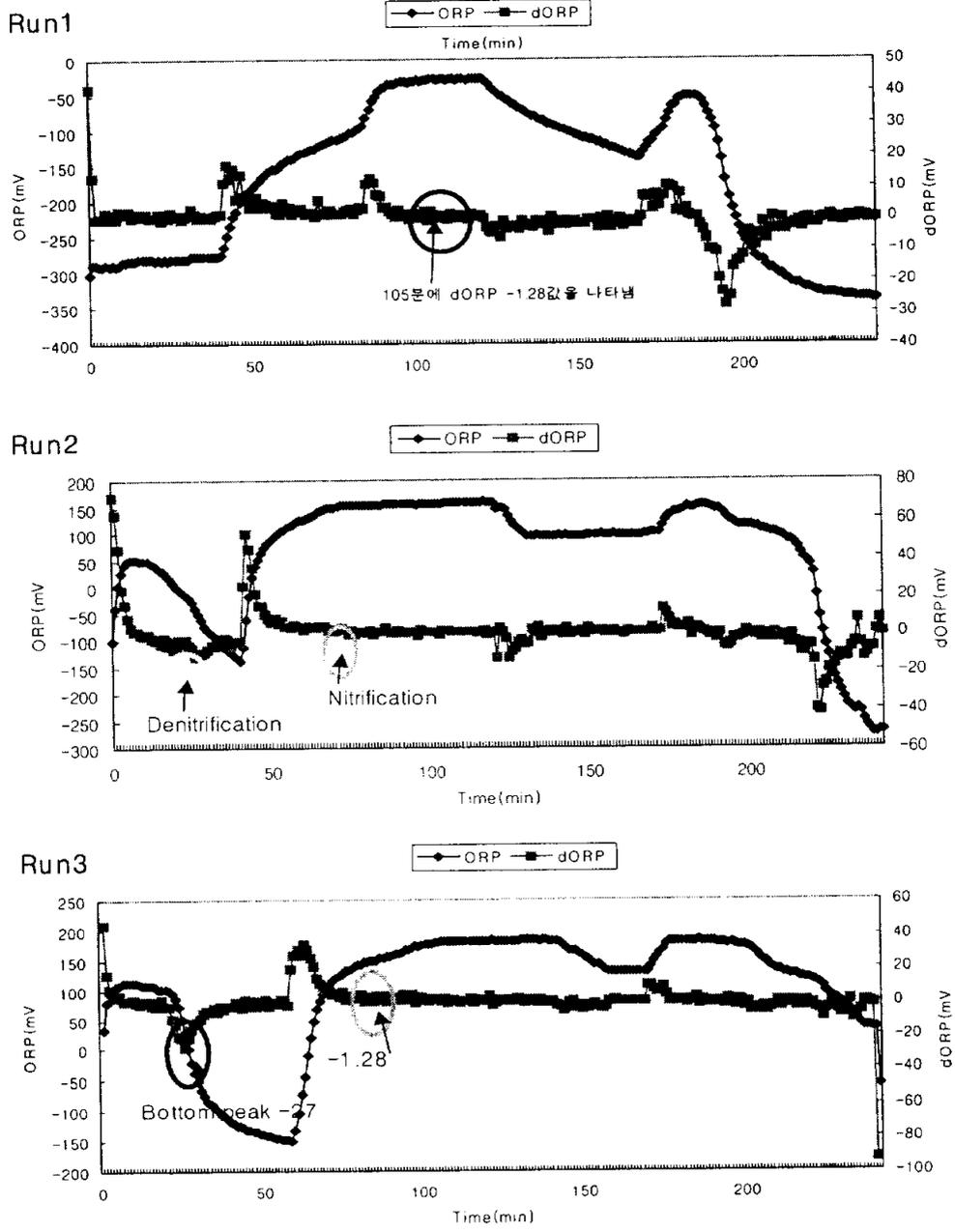


Fig. 4.10 Variation of each ORP value in phase as Run1, Run2 and Run3.

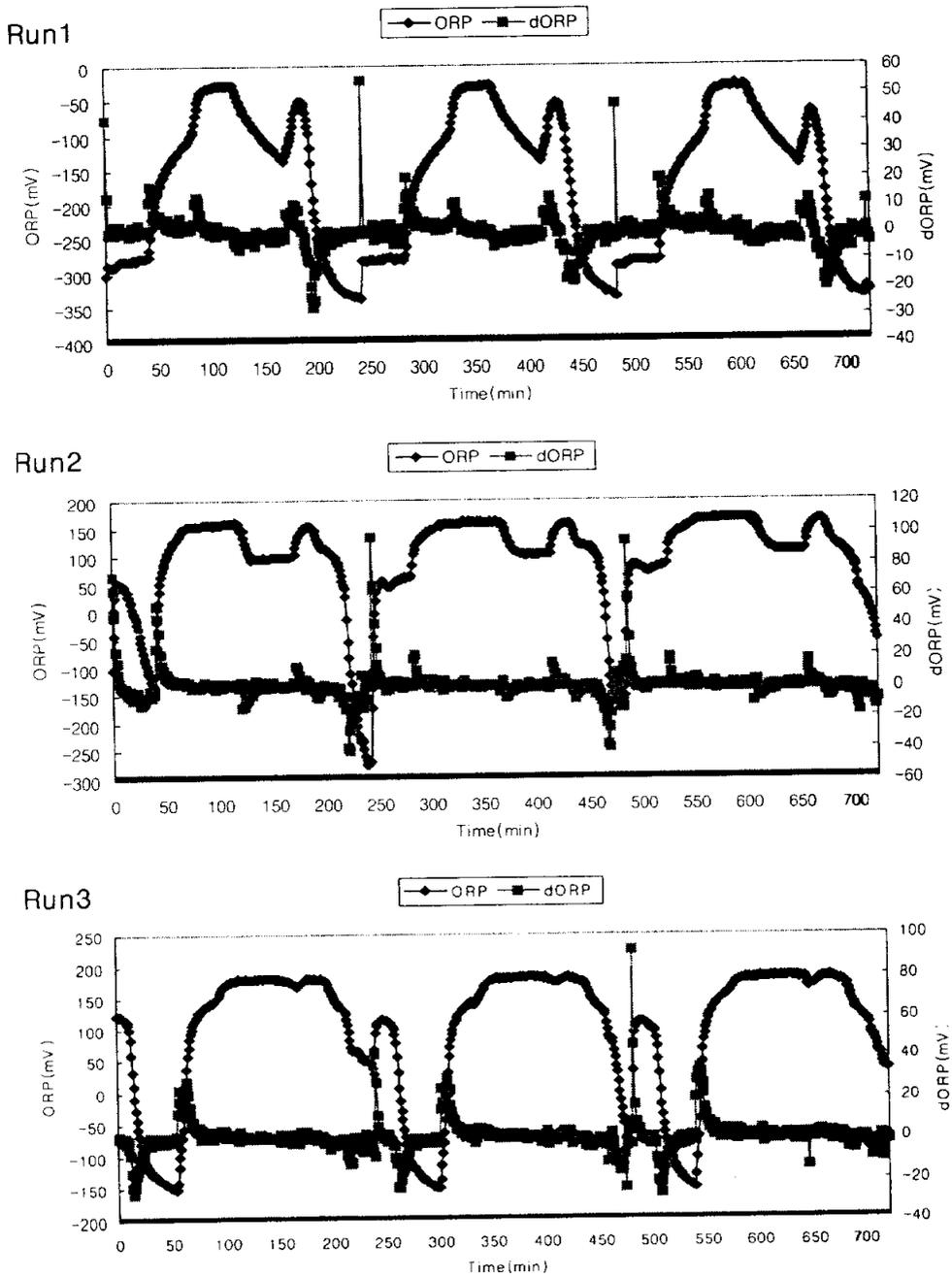


Fig. 4.11 Variation of ORP value for 3 cycle in Run1, Run2 and Run3.

4.2.2 ORP 절대값에 따른 처리율 변화

Fig. 4.12는 Run1 즉, 외부탄소원을 메탄올로 주입시 ORP 변화를 나타낸 것이다. SBR에서 한 사이클의 전체 ORP가 0mV보다 작을 때 처리율에 영향을 미치는지에 대해 알아보려고 하였다. 점선은 ORP 값이 0mV를 나타내는 지점이다. 외부탄소원 주입의 경우 ORP 값을 나타내었다. A와 B에서 ORP의 최저값은 각각 -296mV와 -271mV를 나타냈으며, 최고값으로는 각각 -16mV와 81mV를 나타냈다. A와 B의 ORP값의 최저값과 최고값의 차이를 비교하면 각각 352mV와 280mV를 나타냈다. A와 B의 처리율을 Table 4.1에 나타내었다. COD와 TN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TP의 경우 처리율은 A, B 모두 큰 차이없이 처리되고 있다. 이와 같은 결과로 보아 처리율은 ORP의 절대값보다 ORP값의 변화 폭과 연관성이 있었다. A와 B의 제거율을 보면, COD는 A와 B 모두 95%의 제거가 되었으며, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 경우는 99.7% 이상의 아주 우수한 질산화율을 보여주었다. TN의 경우도 86% 이상의 제거를 보였는데, 이는 Anoxic2구간에서의 외부탄소원으로 메탄올을 주입하였기 때문이다. TP의 경우도 75% 이상의 제거효율을 보였다.

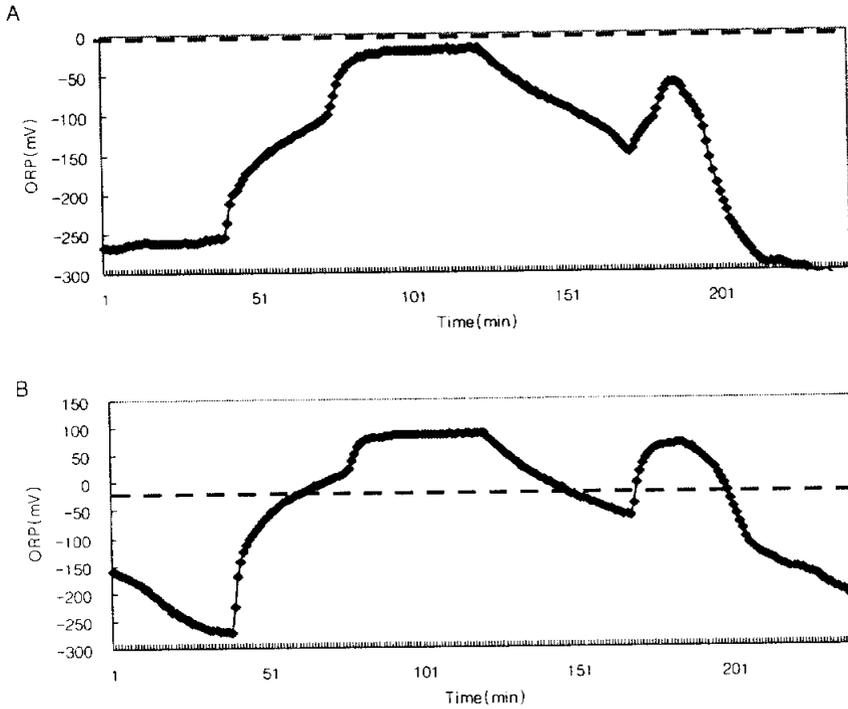


Fig. 4.12 Correlation of different ORP and treatment quality.

Table 4.1 Characteristic of nutrient removal as different ORP

		COD	TN	NH ₄ ⁺ -N	TP
A	유입(mg/L)	130.2	42.6	36.6	5.9
	유출(mg/L)	4.3	5.1	0.03	1.4
	제거율(%)	96.7	88.0	99.9	76.3
B	유입(mg/L)	135.0	46.2	38.7	6.2
	유출(mg/L)	3.5	6.4	0.1	1.5
	제거율(%)	97.4	86.1	99.7	75.8

4.2.3 운전 조건 변화 발생 후 ORP 변화

Fig 4.13에서는 운전 중 문제 발생시 즉, 정전이나 하수 유입이 일시적으로 중단되었을 때의 상황이 발생한 후의 ORP가 다시 안정되어 가는 곡선을 나타내었다. 각 단계 별 운전 초기에는 ORP의 변동의 폭이 감소해 있는 상태이다. 이는 운전 조건을 달리 함으로써 미생물들이 새로운 환경에 적응을 잘 하지 못하여 유기물을 잘 섭취를 하지 못하며 질산화 미생물과 탈질 미생물 그리고 인축적 미생물등이 제대로 활동을 하지 못함을 의미한다. 그래서 산화환원반응이 줄어들어 전체적인 ORP의 폭도 줄어드는 것으로 사료된다. Anoxic1을 100분으로 추가해 보았다. ORP를 5분간격으로 표현하였다.

8월 21일, 22일, 23일, 24일의 시간 경과에 따른 ORP 변화를 살펴 보았다. 이는 제거율과도 관계가 있었다. 시간이 지날수록 제거율이 증가하는 것을 나타냈는데, 21일의 경우 ORP는 +값을 나타내는데, 이값은 Anoxic 구간이되어도 ORP값이 -값으로 내려가지는 않았다. 그리고 22일이 되어서는 ORP의 값이 좀 더 내려가는 것을 볼 수 있는데 이는 21일 ORP 최저값이 88mV에서 22일 62mV까지 내려간 것을 볼 있었다. 24일에는 ORP 최저값이 -24mV까지 내려갔다. 전체적인 ORP 변화면에서도 21일에는 Anoxic2 구간의 변화가 더 커졌다. 23일에는 침전과 유출 사이에서 약간 불안한 형태의 ORP 변화를 보였다.

Table 4.2에서는 ORP 변화에 따른 농도 변화를 나타내었다. COD는 63.1%에서 94.3%로 제거율이 증가했으며, TN과 TP의 경우도 ORP의 변화폭이 더 커짐에 따라 그리고 Anoxic과 Oxic의 구분이 ORP에서 뚜렷이 나타날수록 처리율이 증가하였다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 경우는 대체적으로 98% 이상의 제거율을 보였고, 24일의 경우에는 99.5% 까지 제거율을 나타냈다.

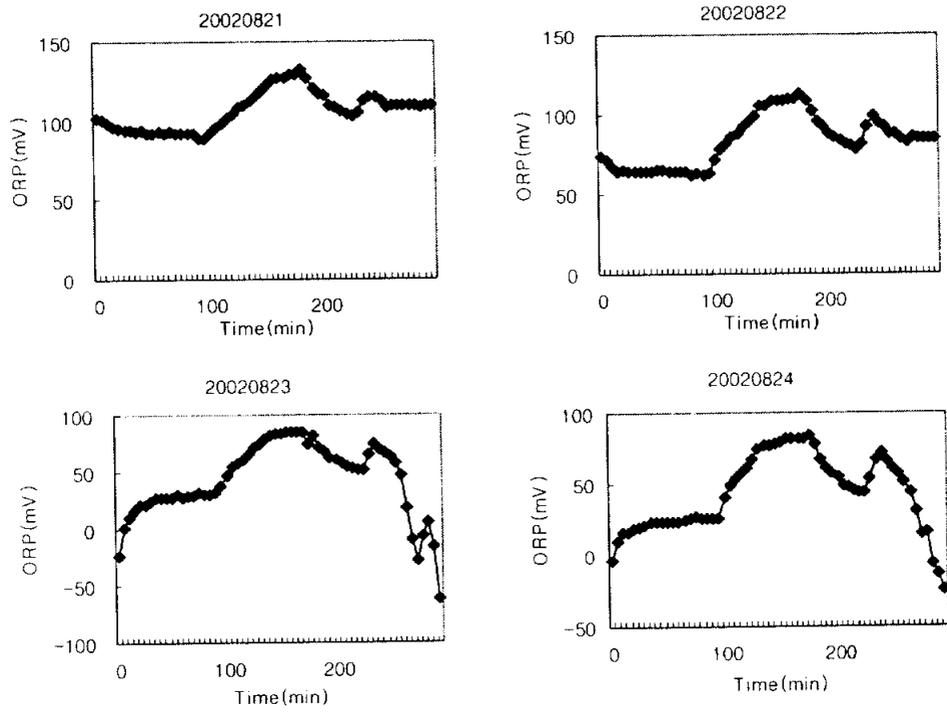


Fig. 4.13 Stabilization of ORP value after operating condition change.

Table 4.2 Variation of removal efficiency as stabilization of ORP value

항 목		8월 21일	8월 22일	8월 23일	8월 24일
CODcr	in(mg/L)	106.8	90.4	140.5	150.7
	out(mg/L)	39.4	32.5	35.7	8.63
	removal(%)	63.1	64.0	74.6	94.3
TN	in(mg/L)	45.6	46.2	45.2	46.8
	out(mg/L)	28.2	25.2	21.8	15.6
	removal(%)	27.9	45.5	51.7	66.7
TP	in(mg/L)	5.7	5.4	5.4	5.9
	out(mg/L)	10.3	6.1	4.5	4.2
	removal(%)	-80.2	-13.1	17.6	28.8
NH4	in(mg/L)	32.29	31.7	31.2	35.9
	out(mg/L)	0.45	0.45	0.36	0.17
	removal(%)	98.6	98.6	98.9	99.5

4.2.4 ORP와 DO 변화

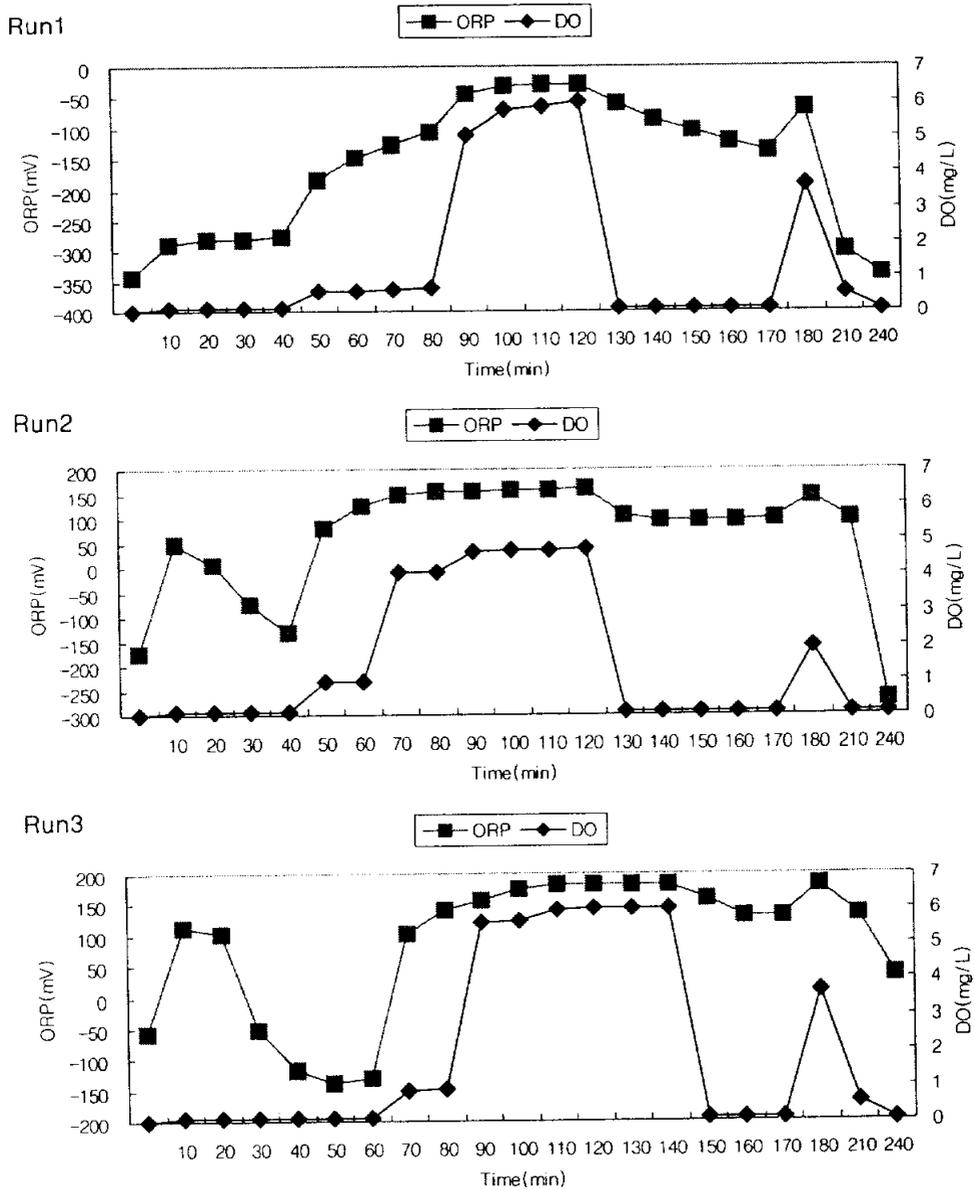


Fig. 4.14 Variation of ORP and DO.

Fig. 4.14는 ORP와 DO를 나타내었다. Anoxic1 구간에서는 DO가 급격히 저감한다. Anoxic2 구간인 120-170분 사이에서 DO는 5분 이내에 0.1mg/L 이하로 저감 되었다. Run1, Run2, Run3 세가지의 운전 조건 모두 Anoxic2에서의 DO 농도는 5분에서 10분 사이에 0으로 수렴했다.

Run1, Run2, Run3 모두 초기의 ORP가 증가하였다. Anoxic1 구간에서는 ORP가 보통은 감소한다. 그런데 초기 5분정도까지는 이런 감소 현상이 나타나지 않고 오히려 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 유출수의 DO가 남아 있기 때문이다. Fig. 4.14에서는 DO가 초기에 0에 가까운데 이는 반응조에 DO meter가 미생물이 침전 되는 구간에 놓여 있다. 이는 조금 남은 약 1mg/L 정도의 DO는 미생물에 의해 소비되는 것으로 사료된다. 미생물이 침전된후 남은 상정액의 DO농도는 Oxid2에서의 10분간의 포기로 인해 1mg/L 이상 남아 있는 것으로 확인되었다. Anoxic1 구간 초기 5분이후에는 Run1의 경우는 ORP 변화가 거의 없었고, Run2, Run3의 경우에는 ORP가 감소하였다. Oxid1 구간에는 DO가 증가하면 ORP도 증가하였으나, Run1, Run2, Run3 모두 90분 경부터는 DO가 5~6mg/L로 상승한 순간부터는 ORP 증가는 일어 나지 않았다. Anoxic2에서는 Run1의 경우 ORP는 Run2, Run3의 경우보다 더 큰 폭의 변화를 보였다. Run1은 110mV, Run2는 61mV, Run3는 50mV의 폭을 나타냈다. Run1의 Anoxic2에서 ORP변화폭이 큰 이유는 외부탄소원으로 메탄올을 주입하여 탈질이 완료되었기 때문이다. DO가 최대가 되기 전에 ORP가 한번 꺾이고 그다음부터는 서서히 증가하는 구간이 나오는데 이는 Peddie(1997)의 결과와 일치하였다.

4.2.5 ORP와 NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P 변화

Fig. 4.15는 ORP와 NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P를 나타내었다. 메탄올을 주입한 Run1의 경우를 나타낸 그림이다. 40분에서 100분 사이의 ORP 곡선을 보면 두 번의 변곡점이 나타났다. 80경분에 나타난 A 변곡점을 Peddie(1997)는 질산화 완료점으로 보았다. 그러나 본 연구에서는 B 지점에서 나타난 것과 같이 80경분에 암모니아의 농도가 0.9mg/L가 남아 있는 상태였다. C 변곡점이 나타나는 지점에서 질산화 완료지점으로 설정하였다. D 지점 이후부터는 질산성 질소의 변화가 없었고 암모니아도 0.04mg/L였다. ORP와 P release, P uptake의 상관성을 살펴보았다. 그러나 ORP와 P는 관련성이 없다는 결론을 내렸다. Anoxic1 40분 동안 NO_3^- -N은 변동이 없고 P releaserk 일어난다. 이 구간동안에 ORP 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 ORP가 PO_4^{3-} -P보다는 NO_3^- -N의 영향이 더 많은 것으로 판단된다. 이는 ORP 변화에 있어서 질산화가 일반 기질의 산화력에 의한 것보다 ORP 변화에 더욱 큰 영향을 미친다는 Li(2002)의 연구 결과와 일치하였다. P uptake는 NO_3^- -N이 17mg/L로 증가하면서 P uptake에 방해물질로 작용하여 P uptake 양이 감소 하였다. 이는 PO_4^{3-} -P를 ORP로 제어하기는 힘들다는 것을 의미한다(김, 2000)

본 연구에서는 인 방출 증가량을 보면 10분, 20분, 30분의 경우를 보면 6.2mg/L, 3.8mg/L, 2.7mg/L를 나타냈다. 인 방출은 초기에 활발하게 이루어진다는 것을 알 수 있었다. 40분이 경과하여 Oxic1 구간으로 단계가 전환하면 P uptake가 이루어진다. P uptake와 동시에 질산화가 이루어지고 P uptake량이 감소하였다. Oxic1에서는 질산화와 P uptake가 동시에 이루어졌다. 170분과 180분 사이에서 NO_3^- -N의 변화가 없는 데도 ORP가 증가하는 이유는 이 구간은 Oxic2 단계로서 포기가 시작된다. 즉, 포기로 인한 유기물들의 분해과정에서 ORP값의 변동이 있었다고 사료된다. 메탄올이 주입되는 Anoxic2 단계에서는 탈질이 진행되는데 이때의 ORP값은 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 ORP와 PO_4^{3-} -P의 그래프에서는 상관 관계 찾아 볼 수 없었다.

4.2.6 dORP 변화

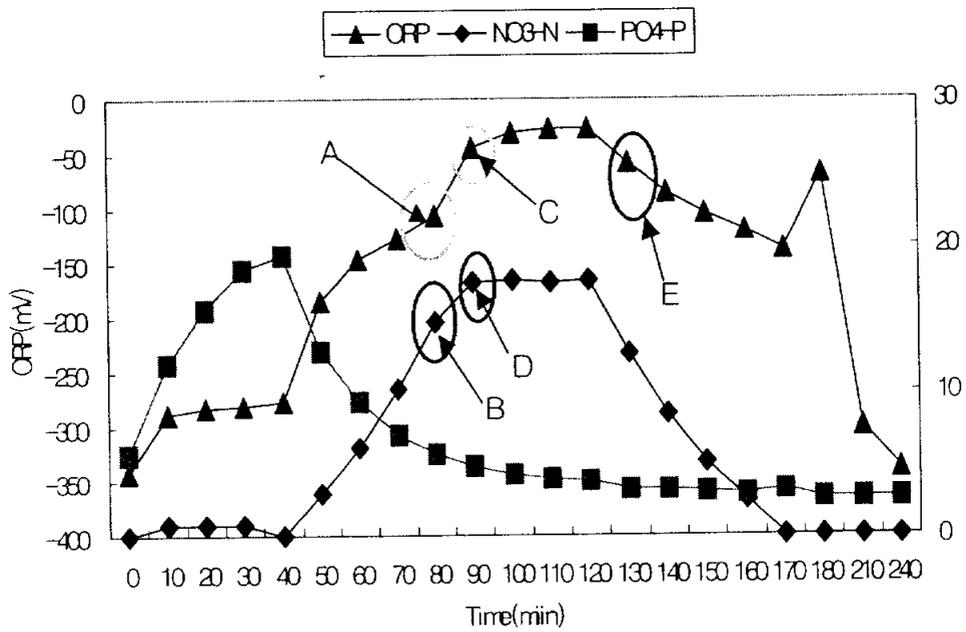


Fig. 4.15 Correlation among ORP, NH₄⁺-N and PO₄³⁻-P.

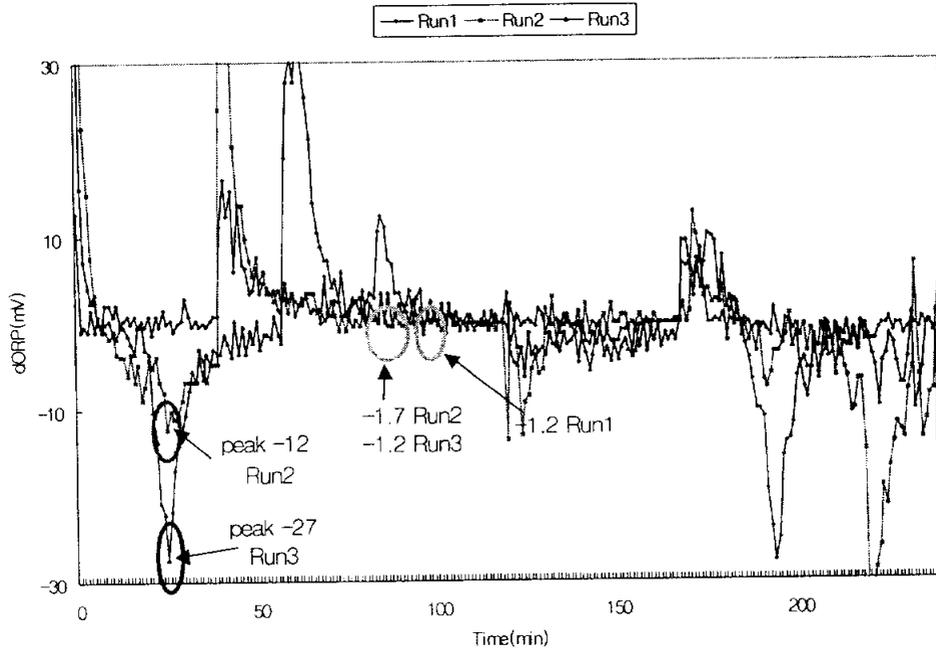


Fig. 4.16 Variation of dORP value in Run1, Run2 and Run3.

Fig. 4.16은 1분 간격으로의 ORP값을 구해서 dORP로 표현하여 phase별 dORP 값을 나타낸 것이다. Run1, Run2, Run3의 경우 모두 Nitrification 완료점이 나타났다. Run1은 105분에 dORP값이 -1.7, Run2는 97분에 dORP값이 -1.2, Run3은 99분에 dORP값이 -1.2의 값을 나타내었다. 질산화 완료 시점으로 dORP가 -1이하인 점이 적당하다는 판단을 하였다.

Anoxic1 구간에서는 Denitrification 완료점으로 Run2와 Run3은 각각 27분과 23분에 dORP의 값이 -10 이하를 나타냈으며, 최저 Run1은 -12, Run3은 -27까지 dORP값이 나타났다. Run1은 탈질 완료 시점이 나타나지 않았는데, 이는 Run1은 외부탄소원 투입으로 Oxid1에서 질산화된 질산염들이 Anoxic2 단계로 전환되면서 메탄올에 의해 완전 탈질이 이루어졌기 때문에 반응조가 유입되는 단계 초기에는 질산성 질소가 없으므로 탈질이 진행되지 않는다. 그렇기 때문에 ORP의 변화가 극히 적어서 dORP 값이 -10이하를 나타내지 못하는 것으로 판단된다.

Table 4.3과 Table 4.4는 Anoxic1과 Oxic1에서 1분간격으로 ORP를 측정했다. Anoxic1에서 Run1은 ORP가 1.28mV이하로 내려 가지 않았고, Run2는 22분경에는 -4.27mV를 나타내었는데 27분에 -12mV까지 값이 내려갔다. 그리고 다시 27분을 기준으로 하여 ORP 값이 증가하였다. Run3는 22분에 -3.42mV를 나타내었는데 이는 27분에 -27.35mV까지 하강하였고, Run2와 마찬가지로 다시 ORP 값이 상승하였다. Oxic1에서 Run1은 105분, Run2는 97분, Run3는 99분에 각각 -1.28, -1.71, -1.28mV 값을 나타냈다.

Table 4.3 dORP value of each Run in Anoxic1 in a minute

Time (min)	Run1	Run2	Run3
22	0.86	-4.27	-3.42
23	-1.28	-5.13	-10.26
24	0.85	-3.85	-13.68
25	-0.43	-6.84	-20.94
26	1.71	-8.12	-22.22
27	0	-12.39	-27.35
28	0.43	-10.26	-21.79
29	-0.86	-11.11	-17.09
30	0	-10.68	-14.10
31	0.43	-8.97	-12.39
32	2.99	-6.84	-10.68
33	0.85	-6.84	-7.69
34	-0.43	-6.84	-5.56
35	0.43	-6.84	-6.84

Table 4.4 dORP value of each Run in Oxid1 in a minute

Time (min)	Run1	Run2	Run3
95	0	0	3.85
96	2.56	0	0.43
97	0.85	-1.71	2.99
98	0	1.71	3.85
99	-0.85	0	-1.28
100	0.85	0.43	1.28
101	0	0	2.56
102	1.28	0.43	0.43
103	-0.43	0	0
104	2.14	-0.85	1.71
105	-1.28	0.85	0.43
106	2.14	1.28	0.86
107	-0.43	0.86	0
108	-0.43	0	1.28

4.2.7 NH₄⁺-N의 변화와 ORP의 관계

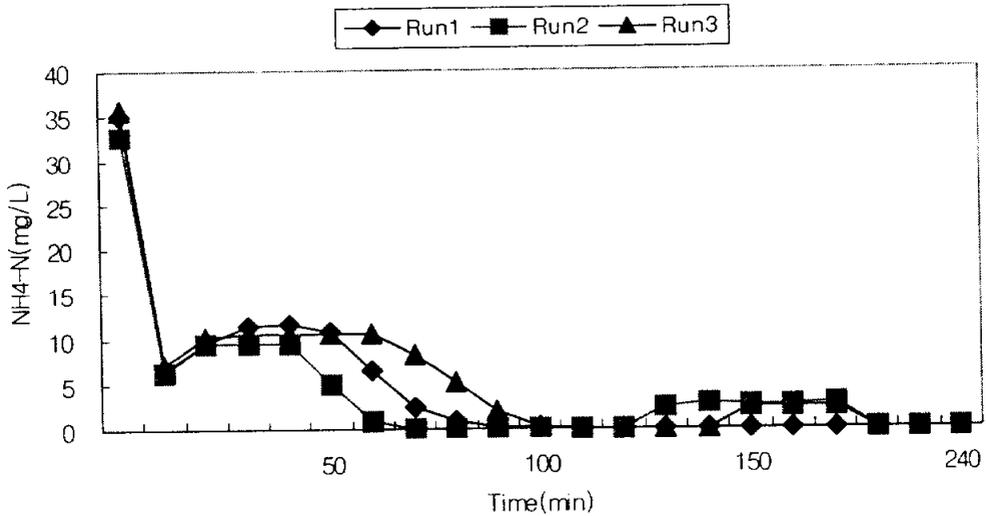


Fig. 4.17 Variation of Ammonia concentration in Run1, Run2 and Run3.

Fig. 4.17은 암모니아 농도의 운전 조건별 변화를 나타낸 것이다. 암모니아는 Run1, Run2, Run3 모두 제거효율이 99%를 보였다. 이는 양호한 질산화 미생물의 성장으로 인해 높은 제거효율을 보인 것으로 보인다. 암모니아 농도는 Oxic1 단계에서 제거율 99%를 보이며, 분할 주입을 수행한 Run2와 Run3에서도 Anoxic2 단계에서 약간의 암모니아가 증가하였다. 이는 Run2와 Run3는 분할 주입으로 Anoxic2에서 10분간 유입수가 주입되었기 때문이다. Anoxic2에서의 암모니아 농도는 Run2의 경우 2.4mg/L, Run3의 경우 2.3mg/L를 나타내었다. 그리고 Oxic2 구간에서는 다시 포기가 시작된다. 포기 10분동안 Anoxic2에 유입된 암모니아는 Oxic2에서 모두 제거 되었다. 질산화는 SBR의 운전 조건 변화에 관계없이 99%이상의 제거효율을 얻을 수 있었다.

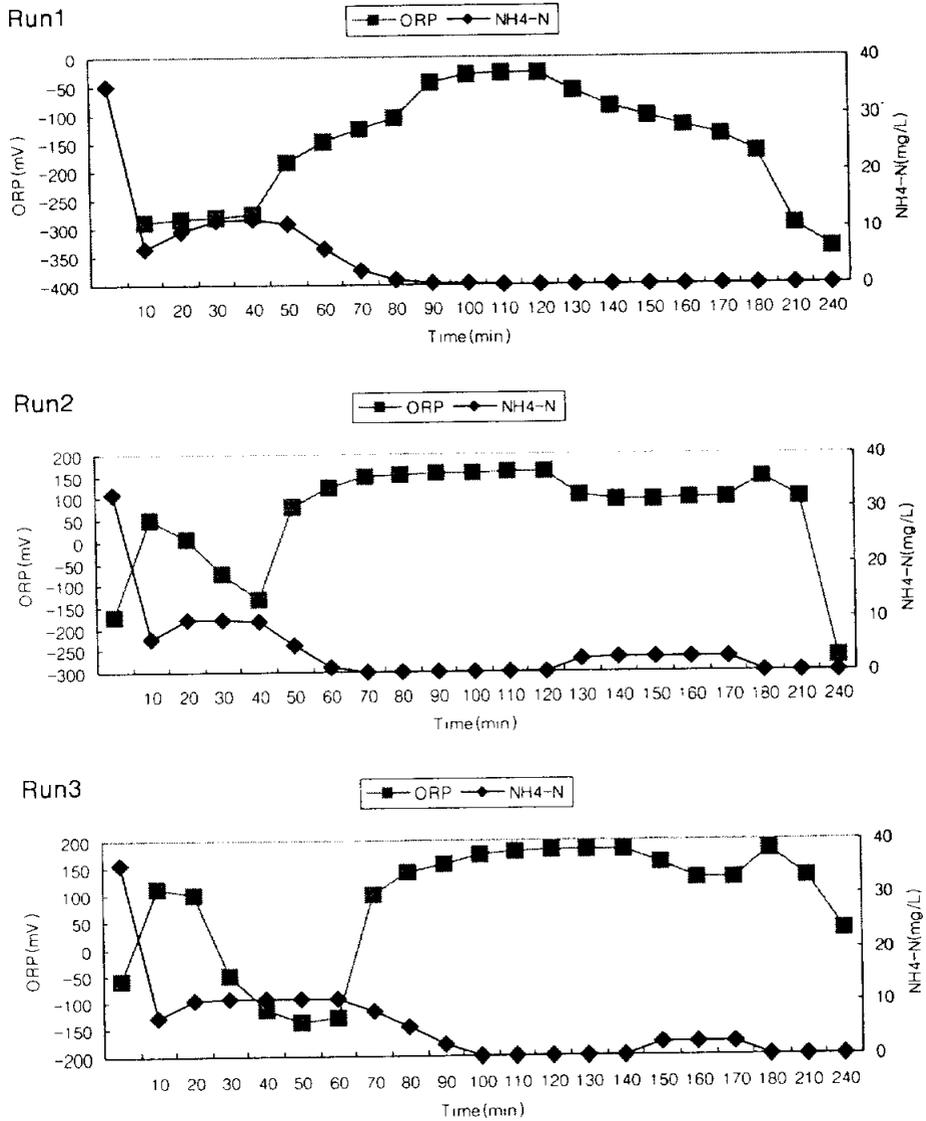


Fig. 4.18 Variation of ammonia concentration in Run1, Run2 and Run3.

Fig. 4.18은 운전 조건별 암모니아와 ORP를 나타내었다. 유입 초기에 암모니아가 증가하는데 Run1, Run2, Run3는 각각 30분, 20분, 20분까지 증가한다. 이는 Run1은

유입이 30분이고, Run2와 Run3는 분할 주입의 경우로 초기 20분동안 유입이 이루어 지므로 20분간 증가한다. Run1, Run2, Run3에서의 Anoxic1 구간은 각각 40분, 40분, 60분이었다. 유입이 완료된 후의 Anoxic에서는 암모니아가 거의 제거되지 않았다.

Run1은 포기 시작 40분경, Run2는 30분경, Run3는 40분경에 질산화가 완료되어 암모니아 농도는 0으로 수렴하였다. Run1은 외부탄소원이 메탄올을 주입한 경우로 암모니아 농도가 Oxid1후에는 0이 되지만, Run2, Run3는 분할 주입으로 각각 120분과 140분에 10분동안 암모니아가 추가 유입되므로 암모니아 농도는 증가하였다. Oxid1이 끝나는 Run1과 Run2는 40분이며, 이 때의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도는 감소하기 시작하고 ORP는 증가하기 시작한다. Run3는 60분이 Anoxic1 구간이고 Oxid1은 60분이 지난 후에 시작된다. 따라서 60분 이후부터 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 감소하고 ORP는 증가하는 것을 나타냈다.

Anoxic2에서는 Run1은 추가 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 추가 유입이 없으며, Run2와 Run3는 각각 120분과 140분에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 추가 유입이 있었다. Run2는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 추가 유입후 2.46mg/L를 나타냈으며, Run3는 2.38mg/L를 나타냈다.

Oxid2는 Run2와 Run3 모두 170분에 시작되어 10분간 포기가 이루어진다. 170분 이후의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 줄어 들기 시작하며, 이때의 ORP는 증가하기 시작한다. Run2, Run3 모두 Oxid2가 끝난 후의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도는 0.09mg/L를 나타냈다.

4.2.8 NO₃⁻-N의 변화와 ORP의 관계

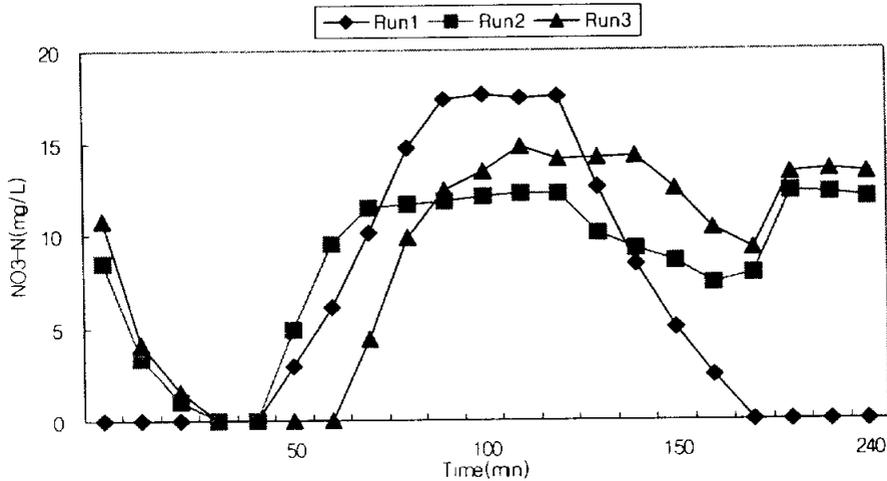


Fig. 4.19 Variation of Nitrate concentration in Run1, Run2 and Run3.

Fig.4.19는 질산성 질소의 농도를 나타낸 것이다. Anoxic1 구간에서는 Run1은 cycle이 끝나면 완전 탈질 되기 때문에 Anoxic1 40분 동안 질산성 질소가 없다. Run2와 Run3은 분할 주입의 경우로써 cycle이 끝나면 질산성 질소가 남게 된다. 질산성 질소가 남는 이유는 Anoxic2에서 10분간 탈질을 위한 탄소원으로 유입수를 분할 주입하는데 이때에 탄소원뿐만 아니라 암모니아가 같이 유입이 된다. 이 유입된 암모니아는 Oxic2에서 10분간의 Stripping 기간동안 질산화 되어 질산성 질소가 생기는 것이다.

Run2와 Run3의 탈질 완료 시점이 일치함을 알 수 있다. 본연구의 탈질은 20분에서 30분 사이에 Run2와 Run3의 탈질이 완료되는 것으로 나타났다. 이는 서(2000)의 연구에서 탈질화가 시작되고 23분 후에 변곡점이 나타나고 탈질화가 거의 완료되었다고 하는 결과와 유사하였다. 본 연구에서는 탈질 완료 시점을 정확하게 질산성 질소가 0이 되는 지점을 설정하지 않았다. 그 이유는 이(2001)에 의하면 인방출에 영향을 미치는 질산성 질소의 농도는 8mg/L 이상이라 했으므로 완전 0이 되는 탈질 완료 시점을 찾기보다 질산성 질소가 0으로 수렴해 가는 구간의 ORP를 연구하여 dORP값이 -10

이하 일때가 가장 적당하다고 판단하였다.

Anoxic1이 완료되면 Oxic1 단계로 전환하게 된다. Oxic1에서는 블로어가 가동하여 반응조내를 호기성으로 만들어 준다. 이때 Nitrosomonas와 Nitrobacter 미생물이 활동하여 질산화 작용을 하게 된다. 질산화의 속도는 빠르면 20분 속도가 조금 늦으면 40분 정도가 소요 되었다. 질산화 완료점은 외부탄소원을 넣는 Run1과 분할 주입을 하는 Run2, Run3에서 모두 나타났다.

Anoxic2에서 그림을 보면 Run1은 외부탄소원으로 메탄올을 충분히 주입하여 탈질이 100% 이루어졌다. Run2와 Run3의 경우는 외부탄소원을 이용하기 위해 분할 주입을 한 경우인데 질산성 질소가 완전히 제거 되지 않음을 알 수 있다.

Oxic2에서 Run1은 더 이상 질산화 될 암모니아가 없으므로 질산성 질소가 거의 0에 가깝다. 하지만 Run2와 Run3의 경우는 Anoxic2에서 유입되는 유입수에 암모니아가 존재하기 때문에 Oxic2 10분동안 질산화 된다. 그러므로 유출수는 질산성 질소의 농도가 많아지게 된다. 이러한 점을 볼 때 분할 주입보다는 외부탄소원을 따로 운용하는 것이 질소제거에 더 효율적이라고 판단된다.

Fig. 4.20은 ORP와 NO_3^- -N의 관계를 나타내었다. 질산화 구간에서는 ORP가 증가를 하고 질산화가 완료되면 완만한 곡선을 나타내었다. Run2와 Run3에서는 탈질이 완료되는 구간에서 bendign point를 찾을 수 없었다. 유(2002)는 많은 연구자와는 달리 bending point를 탈질 구간에서 찾을 수 없다고 하였는데, 이는 외부탄소원을 따로 주입하기 때문으로 사료된다. 즉, 유출수의 NO_3^- -N의 농도가 0으로 유출 되었기 때문이다. 그리고 Oxic1에서의 bendign point도 찾을 수 있었다. Peddie(1997)은 완전한 탈질이 일어나는 지점(nitrate knee)에서의 질산염 농도는 0.1mg/L라 하였다.

Run2와 Run3는 각각 Anoxic1이 40분과 60분이다. 탈질이 되면서 ORP가 하강하였다.

Run2는 8.5mg/L NO_3^- -N가 30분경에 0mg/L로 저감되었고, Run3는 10.7mg/L의 NO_3^- -N이 30분경에 0mg/L로 저감되었다. ORP 변동은 Run2는 123mV와 Run3는 163mV의 변화 폭을 나타냈다. Run1은 ORP의 변동이 없었다. 그리고 NO_3^- -N의 농도는 Anoxic1 구간동안 0이었다. Oxid1에서 Run1, Run2, Run3 모두 ORP가 상승하고, NO_3^- -N의 농도도 증가하였다. 이는 포기로 인한 질산화가 이루어 졌으며, 질산화가 완료된 지점에서는 ORP의 변동은 거의 없었다. Run1은 90분에 질산화가 완료되었고, Run2는 100분, Run3는 110분경에 질산화가 완료되었다.

Oxid1이 끝나면 Anoxic2로 전환된다. 이 구간에서는 ORP가 하강하였다. 그 이유는 외부탄소원으로 메탄올을 주입한 Run1은 NO_3^- -N가 완전 탈질 되었으며, Run2와 Run3는 분할주입된 글루코스에 의해 탈질이 되었기 때문이다. Anoxic2가 시작되는 지점은 Run1과 Run2는 120분이고, Run3는 140분이다.

Run1은 NO_3^- -N 농도가 단계시작함과 동시에 급격히 감소하여 170분 경에 0mg/L를 보였다. 이때의 ORP도 같이 하강하였다. Run2와 Run3는 분할 주입으로 인해 Run2와 Run3는 완전 탈질을 이루지는 못했다. 다음 단계인 Oxid2 단계에서는 포기가 다시 시작되며, 분할 주입 된 Run2와 Run3 유입 암모니아의 질산화로 인해 NO_3^- -N의 농도가 증가하였다. 동시에 ORP도 상승하였다. Run1과 Run2, Run3의 Anoxic1에서의 탈질율은 모두 100%였고, Anoxic2에서의 탈질율은 Run2와 Run3의 경우 각각 40%, 35%로 나타났다.

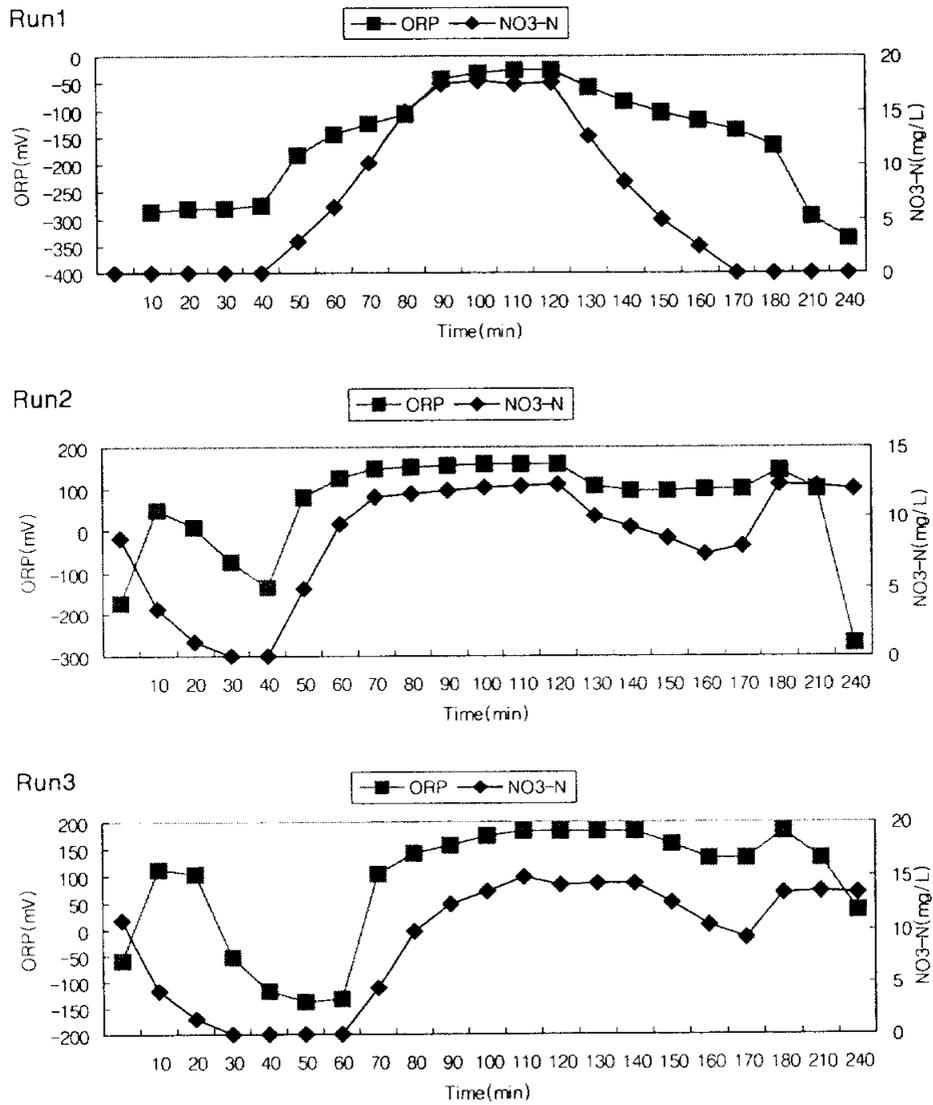


Fig. 4.20 Variation of ORP and NO₃ -N in Run1, Run2 and Run3.

4.2.9 PO₄³⁻-P의 변화와 ORP의 관계

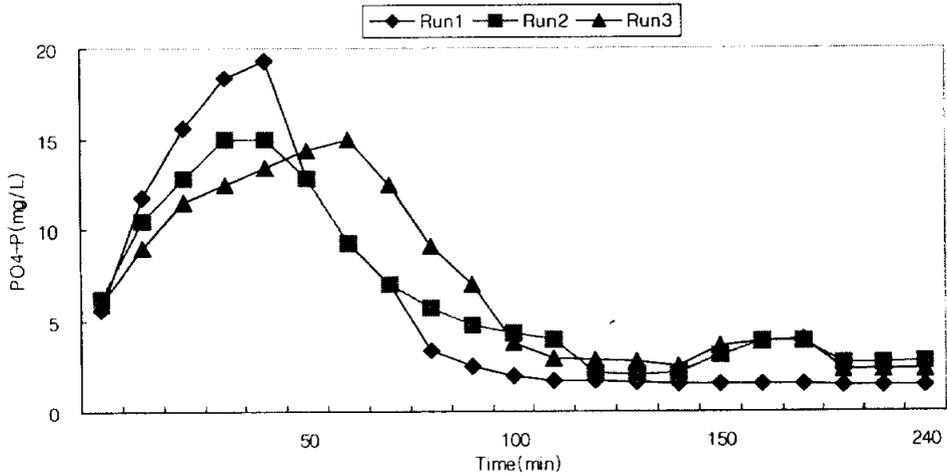


Fig. 4.21 Variation of Phosphorus concentration in Run1, Run2 and Run.

Fig. 4.21은 PO₄³⁻-P를 나타내었다. Run1, Run2, Run3의 경우 Anoxic조에서 모두 P release가 일어났다. Oxic이 시작되면서 P uptake 현상을 보였다. Run1은 5.6mg PO₄³⁻-P/L가 유입되서 19.2 mg/L까지 인을 방출했다. 유입수 인에 비해 3.42배의 인 방출량을 보였다. Run2는 6.2mg PO₄³⁻-P/L가 유입되어 12.7mg PO₄³⁻-P/L까지 인 방출을 하였다. 유입수 인에 비해 2.05배의 인 방출량을 보였다. Run3의 경우는 5.9mg PO₄³⁻-P/L가 유입되어 14.9mg PO₄³⁻-P/L까지 인 방출을 하였다. 유입수 인에 비해 2.52배의 인 방출량을 보였다. 인 방출량면에 볼 때 Run1이 단연 우세적으로 인 방출을 하였다. Run1은 외부탄소원을 이용한 경우로써 분할 주입한 경우보다 더 많은 인 방출을 가능하게 하였다.

Fig. 4.22는 ORP와 PO₄³⁻-P의 관계를 나타내었다. Anoxic1에서의 운전 조건별 ORP와 PO₄³⁻-P의 변화를 살펴보면 Run1은 초기 40분동안 변화가 거의 보이지 않지만 인은 계속 증가하였다. Run1은 Anoxic1의 40분동안 ORP는 변동이 거의 없지만, P release는 계속 진행되었다. Run2와 Run3는 Anoxic1의 40분, 60분동안 P release가 진행중이지만 이는 오히려 ORP가 감소하고 있다.

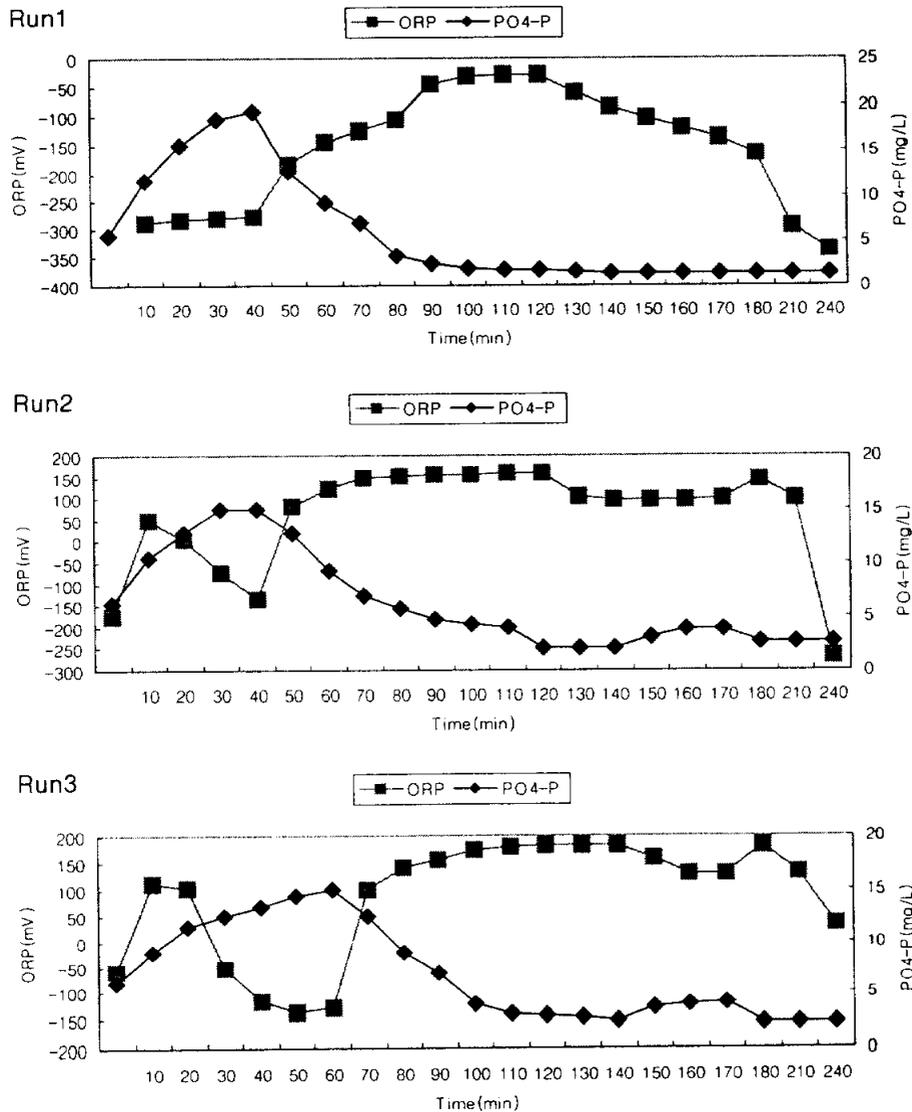


Fig. 4.22 Variation of ORP and NO_3^- -N in Run1, Run2 and Run3.

4.3 자동제어의 경우

4.3.1 자동제어 조건

Anoxic1(60) - Oxid1(80) - Anoxic2(30) - Oxid2(10) - Settle(30) - Draw(30)의 경우 자동 제어를 하여 그 ORP와 dORP의 변화를 관찰하였다.

자동제어는 Anoxic1에서 dORP가 -10 보다 작을 때 Oxid1으로 단계를 이동하며 인 방출을 위해서 30분간의 Anoxic1 단계를 더 적용한다. 이전의 연구는 savetime으로 저장하여 Anoxic2 구간으로 남는 시간을 환원하였다. Oxid1에서는 dORP가 -1 보다 작을 때 Anoxic2 구간으로 이동하도록 프로그램을 설계하였다. 그리고 질산화와 탈질 시점이 발견되지 않을 경우에는 Anoxic1은 처음 주어졌던 시간대로 60분을 반응을 하고, Oxid1은 처음 주어졌던 시간대로 80분을 반응하도록 프로그램을 설계하였다. Anoxic1에서 유입하는 시간동안에 탈질 시점의 -10mV 가 나타날 경우를 대비해서 유입시간 20분 동안은 프로그램상에 무시를 두어 유입은 항상 유지할 수 있도록 하였다.

P release량을 Fig. 4.23에 나타내었다. 유(2002)의 연구에서는 Anoxic1에서는 탈질 시점이 발견되는 순간 Oxid1으로 전환하였는데, 본 연구에서는 Anoxic1에서 탈질 완료시점 발견 즉시 Oxid1으로 전환하면 P release 제대로 되지 못하기 때문에 충분한 양의 P release가 이루어지는 시간을 찾아 내어 P release 에 관한 여유 시간을 30분 추가 하였다.

Oxid1에서는 질산화완료점을 dORP값이 -1보다 작은지점에서 Anoxic2 구간으로 전환되게 하였다. 탈질 시점과 질산화 시점은 실험 결과에 따라 결정하였다. 탈질 완료 시점을 dORP -10mV 이하가 되면 NO_3^- -N이 0mg/L로써 탈질이 완료되었으며, 질산화 완료 시점은 dORP가 -1mV 이하가 되면 질산화가 완료되었다.

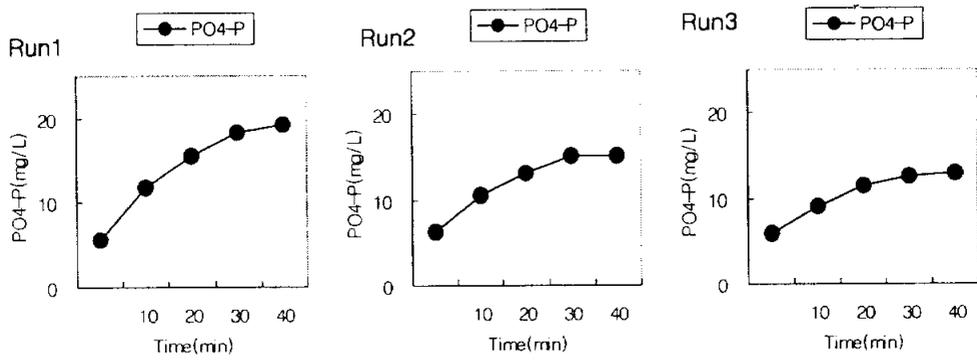


Fig. 4.23 Time of P release in Anoxic1.

Fig. 4.24는 Anoxic과 Oxid을 나타낸 것이다. A는 Anoxic에 탈질의 종료점을 나타내었다. 10분간 측정된 NO_3^- -N의 농도는 30분에서 0가 되었다. B는 Oxid에서의 질산화 종료점을 나타내었다. Oxid의 질산화 종료점은 100분에는 0.19 mg/L였으며, 110분에는 0mg/L였다. 즉, 100분과 110분 사이의 dORP를 살펴보면 -1이하의 값을 나타내었다.

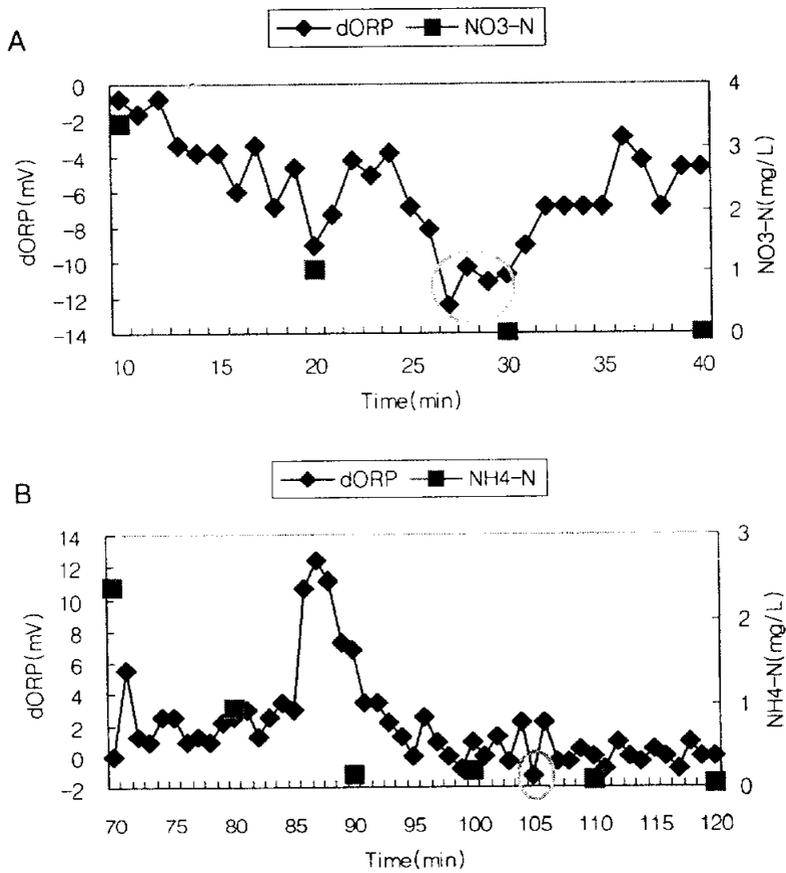


Fig. 4.24 Control point of Denitrification and Nitrification.

4.3.2 자동 제어 후 Cycle 동안의 ORP와 dORP의 변화

Fig. 4.25은 자동제어시의 ORP와 dORP의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다. 자동 제어는 이전 실험 결과에서 얻은 1분 간격의 ORP를 컴퓨터에 저장하여 1분값들의 차이를 이용하여 dORP값을 구했다. 이전의 문헌에서는 dORP를 구하는 시간 간격을 5분으로 두었다(이, 2001, 유, 2002). dORP를 5분 간격으로 두었을 때는 5분 사이의 ORP값들에 대한 인식이 안되기 때문에 제어점을 놓치는 경우가 발생할 수도 있다. 그래서 5분간격으로 읽던 ORP를 1분간격으로 조정하였다.

A는 무산소1에서의 초기 유입 20분까지를 나타낸다. 이 구간에서는 초기에 ORP가 -248mV 로 시작하여 -8 까지 변화고 있다. 초기유입기간 동안 무산소 기간에 ORP가 상승하는 이유는 침전과 유출동안 반응조 내에서는 ORP가 한 지점만의 값을 읽어들이므로 계속적으로 하강하여 -248mV 라는 값을 최종적으로 유지하고 있다가 유입수가 들어오면서 무산소 단계로 들어가며 교반이 시작된다. 이 교반이 시작되면서 유입과 반응기속의 미생물들이 반응하여 ORP값을 변화게 한 것으로 사료된다. 한 지점만을 읽던 ORP값은 교반으로 인해 다른 곳에 있던 화학 물질들이 반응기작을 일으키면서 ORP센서의 측정점을 거치며 ORP가 상승한 것으로 사료된다. 유입 끝날 무렵에 충분한 COD의 공급으로 인해 처음부터 탈질되기 시작하던 NO_3^- -N은 유입이 끝날 무렵 탈질이 완료 되었다. 즉 I 지점이 탈질이 완료된 시점이다.

B지점은 무산소1이 끝나는 지점이다. 20분에 탈질이 완료되어서 호기1단계로 넘어가는데 이때 바로 넘어가는 것이 아니라 인 방출 기간으로 30분의 시간을 더 수행 후 단계전환이 이루어지도록 프로그램을 설계했기 때문에 45분이 되어서 호기1로 이동되었다. A-B 사이의 구간은 전형적인 무산소 구간에서의 ORP 값 감소를 나타내고 있다. B-C 사이는 호기 구간으로써 질산화가 일어나는데 ORP 값을 보면은 질산화가 시작되면서 ORP값이 증가하는 경향을 볼 수 있다.

C-D 사이 구간은 무산소 2의 유입10분의 분할 주입 구간이다.

D-E 사이의 구간은 무산소2의 유입이 끝나고 교반을 계속하는 단계이다.

E-F 사이의 구간은 호기2 구간으로 반응기내에 잔존하는 가스상 물질들을 stripping 시켜서 침전시에 발생하는 슬러지 부상현상을 방지한다. 블로어가 작동하면서 ORP값이 증가하는 것을 나타낸다. F구간 이후에 ORP가 증가하는 특이 사항을 볼 수 있는데 이는 Oxic2에서 stripping을 위한 블로어 가동으로 공급된 산소가 침전되는 동안 Anoxic(1)이나 Anoxic(2)처럼 DO가 떨어지지 않기 때문에 침전되는 시작과 동시에 ORP가 하강하지는 않는다

F-G 사이의 구간은 침전 30분의 기간이다. 침전 30분동안 ORP가 조금 상승하는데 이것은 Oxic2에서의 스트리핑을 위해서 포기를 하는데 이때의 DO가 침전이 되면서 소모되지 않고 남아 있기 때문에 이러한 DO가 ORP에 미치는 영향이라고 사료된다.

G-H 사이의 구간은 유출 30분의 기간이다. 이 기간동안에는 ORP가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향을 나타내는 것은 미생물들이 유출 기간동안 내생 호흡에 의한 자산화에 의해 ORP값이 변동한다고 사료된다.

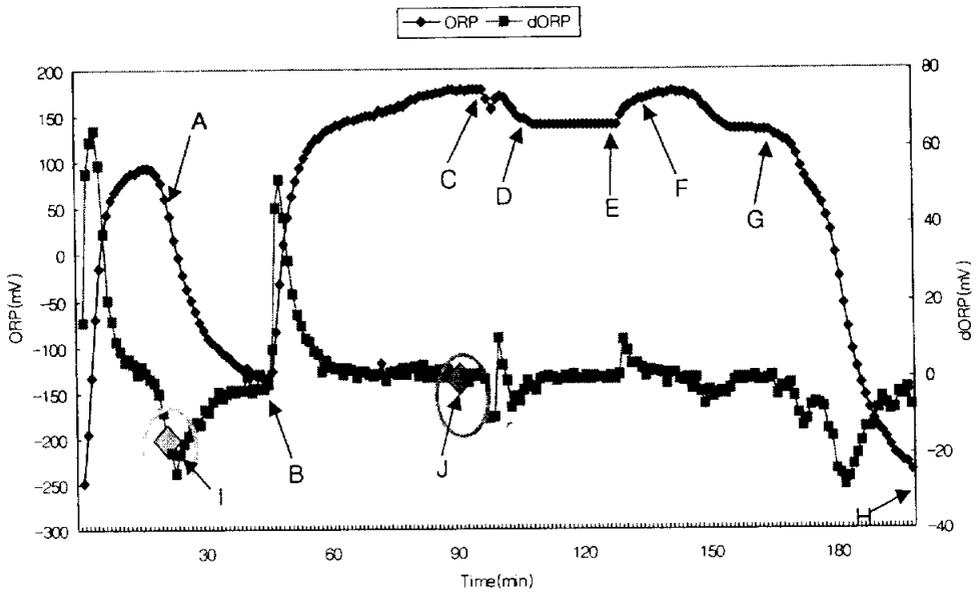


Fig. 4.25 Variation of ORP value and dORP value after automatic control.

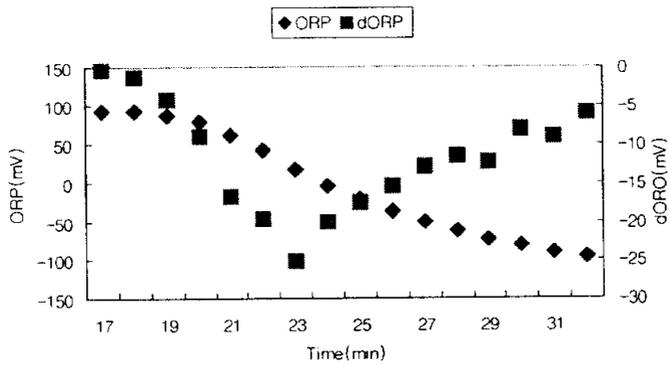


Fig. 4.26 Variation of ORP value and dORP value in Denitrification.

Fig. 4.26은 Denitrification일 때 ORP와 dORP의 변화를 나타내었다. 그래프에서 21분이 경과하는 시점이 완만한 변곡점이 생기는 것을 확인 할 수 있다. dORP의 경우 -10이하로 점점 감소 되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.27은 Nitrification일 때 ORP와 dORP의 변화를 나타내었다. Oxic1이 시작하는 시점초기에는 ORP가 급격히 상승하는 것을 알 수 있다. 이것은 질산화가 되는 구간으로써 질산화와 ORP값의 상승이 상관관계가 있다는 것을 나타낸다. Oxic1이 시작되는 46분부터 53분까지 급격한 상승을 하다가 54분부터는 약간은 완만해지는 경향을 보이고 있다. 이렇게 계속적인 완만한 상승을 지속하다 J지점에서 dORP값이 -1이하가 되는 지점을 발견하게 된다. 이때의 시간은 반응 시작후 102분째이며, Oxic1 시작 후 48분째이다. Oxic1에서 47분되는 지점에서 -1값이 나타났으며 그후 Anoxic2로 단계를 전환하였다.

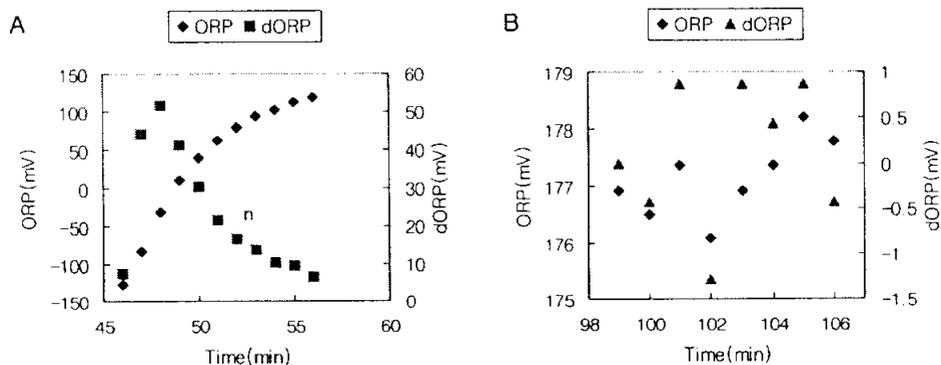


Fig. 4.27 Variation of ORP value and dORP value in Nitrification.

4.3.3 자동제어후의 단계별 시간 관계

Fig. 4.28은 자동제어후의 운전시간의 변화량을 나타내었다. 4시간이 한 사이클로 구성되는데 총 16시간동안의 Anoxic1과 Oxid1에서의 운전시간을 나타내었다. A는 운전 시간을 나타내었다. Anoxic1에서는 60분의 반응 시간 중 최소 35분이 운전되고 최대 45분 운전되었다. Oxid1에서는 80분의 반응시간 중 최소 49분이 운전되고 최대 65분 운전 되었다.

B는 자동제어를 수행 했을 때의 절약되는 시간에 대한 비교 분석을 하였다. 사이클은 연속된 4개의 사이클이며 Anoxic1과 Oxid1의 Operation Time과 Save time을 살펴 보았다. 그리고 Save time이 얼마 만큼의 질산화 완료와 탈질 완료 시점이 저장되는 Percent로 살펴 보았다. 본 연구에서는 Oxid1에서 최대 39%의 송풍량 저감을 가져올 수 있었다. Anoxic1에서도 최대 42%의 시간을 절약할 수 있었다. 이(2001b)는 Oxid1의 경우 최대 66% 포기 에너지 절감을 했으며, 유(2002)는 Anoxic1에서 최대 66%, Oxid1에서 최대 38%의 에너지를 절감했다. Mauret(2001)은 Oxid 구간에서의 에너지를 30% 절감했다.

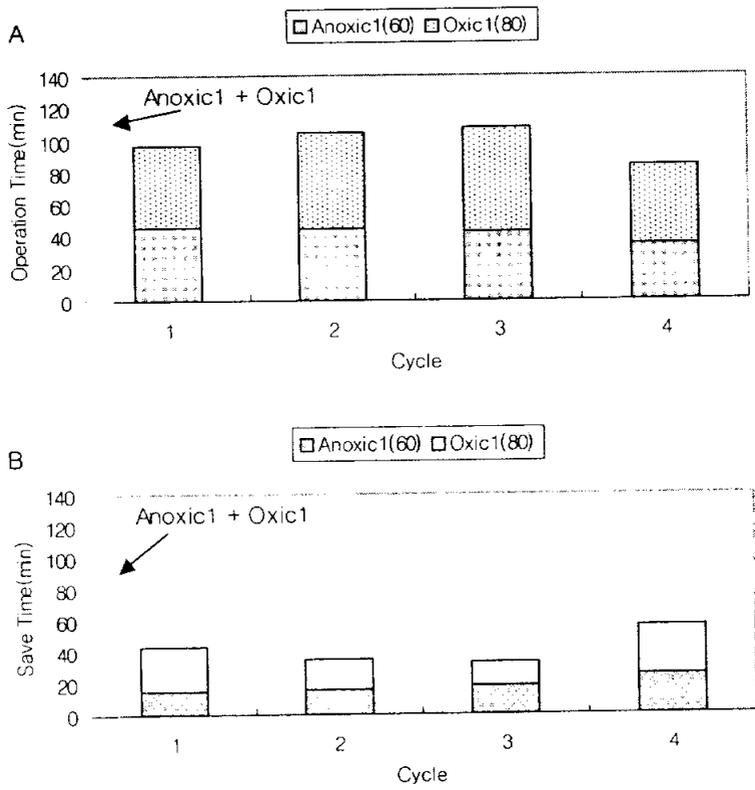


Fig. 4.28 Operation Time and Save time after auto control.

4.3.4 자동제어후의 처리율

Fig. 4.29는 자동제어와 자동제어전의 처리율을 비교한 것이다. 전체적인 처리효율은 COD는 85%에서 90%로 5% 증가하고, TN의 경우는 74%에서 75%로 1% 증가했다. NH_4^+-N 은 자동제어시와 자동제어하지 않았을 때의 농도가 모두 99% 이상으로써 제거 효율이 우수했다. TP의 경우 63%에서 65%로 2% 증가 했다. Table 4.5에는 자동제어 전과 자동제어 후의 제거 효율 및 유입과 유출수의 농도를 나타내었다. Run3은 자동제어 전의 유입과 유출수의 농도이며, Run4는 자동제어 후의 유입수와 유출수의 농도이다.

전체 반응시간 240분 중 자동 제어 후 197분 운전되어 18%의 운전시간을 단축했으며, 또한 자동제어전과 자동제어후의 유출수의 처리율에 있어서 비슷하거나 다소 양호한 처리수질을 나타냈다. 자동제어는 읍면 등과 같은 소규모 처리장에 시스템 설치를 할 경우 유용할 것으로 판단된다.

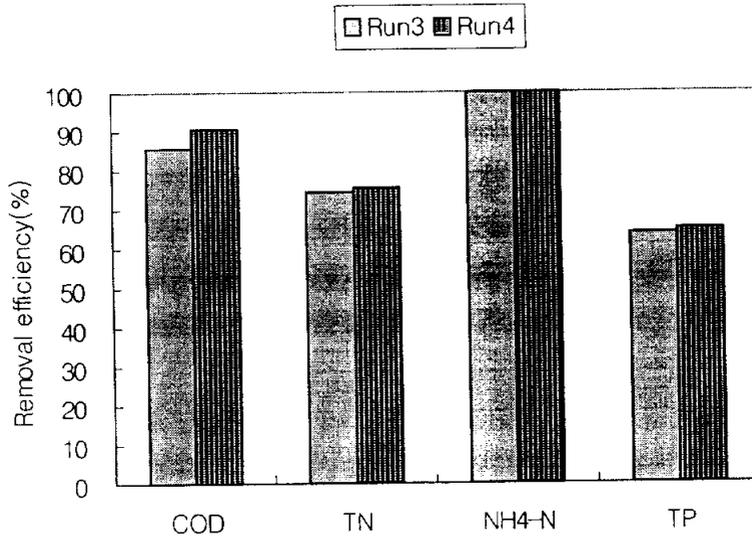


Fig. 4.29 Removal efficiency as automatic control and not.

Table 4.5 Nutrient concentration and removal efficiency of influent and effluent

		COD	TN	NH ₄ ⁺ -N	TP
Run3	유입(mg/L)	179.4	49.4	24.1	3.4
	유출(mg/L)	26.1	12.56	0.04	1.2
	제거율(%)	85.5	74.6	99.8	63.8
Run4	유입(mg/L)	119.9	46.4	31.5	4.4
	유출(mg/L)	11.2	11.4	0.05	1.5
	제거율(%)	90.7	75.4	99.8	65.1

4.4 모델링에 의한 최적 인자 도출

4.4.1 모델 모식도

Fig. 4.30은 모델링의 모식도를 나타낸 것이다. 본 모델은 Anoxic1에 20분 Anoxic2에 20분의 형태로 분할 주입을 하였다. 모델에서의 분할 주입은 If then 문을 사용하였으며, 본 반응조가 단일 반응조이므로 포기 또한 If then 문을 사용하였다. in과 ec로 표현한 것은 Anoxic1에서 유입되는 유량, COD, NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P, NH_4^+ -N은 Q_{in} , COD_{in} , NO_3_{in} , PO_4_{in} , NH_4_{in} 으로 각각 표현하였으며, Anoxic2에서의 COD, NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P, NH_4^+ -N은 Q_{in} , COD_{ec} , NO_3_{ec} , PO_4_{ec} , NH_4_{ec} 으로 각각 표현하였다.

유입수의 COD는 200mg/L, NH_4^+ -N은 35mg/L, PO_4^{3-} -P는 5mg/L를 주입하였으며, alkalinity에 대한 항목은 충분히 알칼리도를 유지 하였으므로 반응식에서 배제하였다.

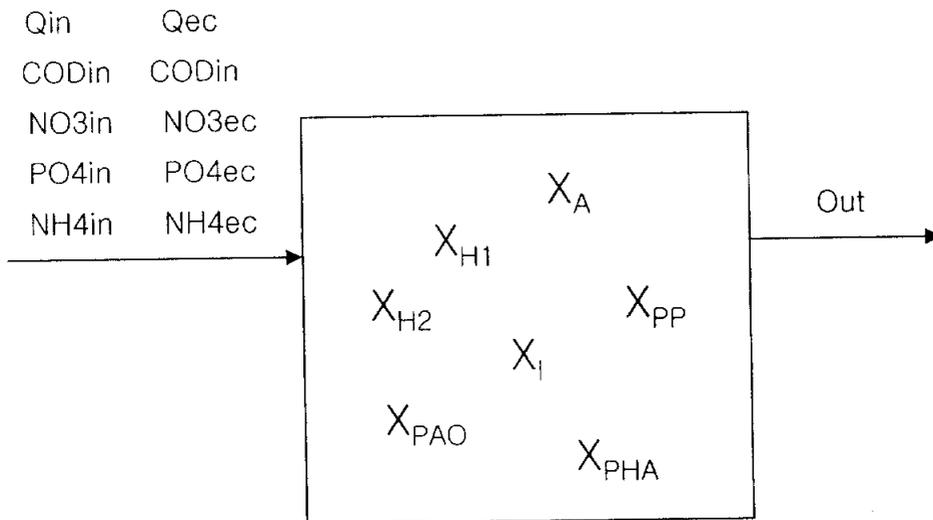


Fig. 4.30 Schematic of SBR for modeling.

본 연구의 모델링은 ASM2d를 기준하여 모델링 하였다. 반응조는 완전혼합을 가정하여 unsteady state에 관한 물질 수지식을 적용하였다. 모델링에 있어서 침전과 유출되는 시간동안의 화학적 반응은 무시 하여 180분 동안을 반응 시간으로 간주하였다. 속도 방정식은 ASM2d. 모델에 정의 된 1번에서 21번까지의 숫자를 이용하였다.

반응식은 ASM2d 모델에서는 분해 가능한 유기성 물질 S_S 를 S_A 와 S_F 으로 나누었으나 본 연구에서는 하나로 표현하였다. Alkalinity는 충분히 공급하였으므로 모델에서는 제외시켰다. 그리고 Heterotrophic Organism에서의 질산화와 탈질에 관한 반응식은 Nitrification과 Denitrification을 h_1 과 h_2 로 각각 나누어 반응식을 수정하였다. 각 반응 속도식 앞에 있는 계수값은 ASM2d 모델의 soluble과 particulate의 양론계수값을 사용하였다. 반응 속도식의 형태는 Monod 식의 형태를 하였고, $K_{O_2}/(K_{O_2}+S_{O_2})$ 부분은 저해작용을 의미한다.

전체 반응식은 Mass balance와 Kinetic으로 이루어졌다. Mass balance로는 유기물 질로는 COD, ammonia, phosphorus, nitrate, DO, heterotrophic organisms과 autotrophic organisms에 관해 수식화 하였다. 느리게 분해하는 입자상 물질인 X_S 에 관한 항목은 생략하였다. Kinetic는 Aerobic과 Anoxic에서의 성장과 분해에 관한 수식을 이용했으며, Anaerobic에서의 PHA에 관한 인 저장 물질에 관한 항목을 추가하였다.

ASM2와 ASM2d에서의 20℃ 기준에서 parameter 값의 변화였는데, K_{O_A} 가 ASM2는 0.4mg/L이고, ASM2d는 0.5mg/L였다. ASM2와 ASM2d에서 q_{PHA} 는 0.00501/min에서 0.00208/min, q_{PP} 는 0.0015/min에서 0.00104/min, b_H 는 0.000035/min에서 0.000278/min, b_A 는 0.000035/min에서 0.000104/min, b_{PHA} 와 b_{PAO} , b_{PP} 는 0.00007/min에서 0.000139/min으로 각각 변화였다.

인 제거 mechanism 은 인 축적 미생물 X_{PAO} 에 의하여 혐기 상태에서 S_A 를 섭취하여 X_{PHA} 형태로 저장을 하고 X_{PP} 를 용해성분 PO_4 로 방출하고, 호기 상태가 되면 X_{PHA} 를 이용하여 반응조 내에 있는 용해성 PO_4 를 섭취하여 X_{PP} 형태로 저장하는 것

으로 이를 통하여 반응조 내에 인을 제거시키게 된다.

Table 4.6에 본 연구의 모델링에서 사용된 인자값을 나열하였다.

Table 4.6 Used parameter valeds in ASM 2d. model

Parameter	Value	Unit	Parameter	Value	Unit
K_{NH_4}	0.005	mg/L	q_{PHA}	0.00208	min ⁻¹
K_{NO_3}	0.5	mg/L	q_{DP}	0.00104	min ⁻¹
K_{OH}	0.2	mg/L	b_H	0.000278	min ⁻¹
K_{O_A}	0.5	mg/L	b_A	0.000104	min ⁻¹
K_S	10	mg/L	b_{PHA}	0.000139	min ⁻¹
K_{PP}	0.01	mg/L	b_{PAO}	0.000139	min ⁻¹
K_{PHA}	0.01	mg/L	b_{PP}	0.000139	min ⁻¹
K_{max}	0.34	mg/L			
K_{IPP}	0.02	mg/L			
K_{PO_4}	0.01	mg/L			

4.4.2 Mass balance

- ① Mass balance of COD in unsteady state

$$\frac{d\text{COD}}{dt} = \frac{Q_{in} \cdot \text{COD}_{in}}{V} + \frac{Q_{ec} \cdot \text{COD}_{ec}}{V} - 1.6 \cdot r_5 - 1.6 \cdot r_3 - r_{10}$$

- ② Mass balance of NH_4^+ -N in unsteady state

$$\frac{d\text{NH}_4}{dt} = \frac{Q_{in} \cdot \text{NH}_4_{in}}{V} + Q_{ec} \cdot \text{NH}_4_{ec} - 4.24 \cdot r_{18}$$

- ③ Mass balance of NO_3^- -N in unsteady state

$$\frac{d\text{NO}_3}{dt} = \frac{Q_{in} \cdot \text{NO}_3_{in}}{V} + \frac{Q_{ec} \cdot \text{NO}_3_{ec}}{V} - 0.21 \cdot r_7 + 4.17 \cdot r_{18}$$

- ④ Mass balance of PO_4^{3-} -P in unsteady state

$$\frac{d\text{PO}_4}{dt} = \frac{Q_{in} \cdot \text{PO}_4_{in}}{V} + \frac{Q_{ec} \cdot \text{PO}_4_{ec}}{V} - 0.02 \cdot (r_5 + r_7 + r_{13} + r_{18}) + 0.4 \cdot r_{10} + r_{16} - r_{11}$$

- ⑤ Mass balance of X_{PHA} in unsteady state

$$\frac{dX_{PHA}}{dt} = r_{10} - 1.6 \cdot r_{13} - r_{17}$$

- ⑥ Mass balance of X_{PP} in unsteady state

$$\frac{dX_{PP}}{dt} = r_{16} - 0.4 \cdot r_{10} - r_{16}$$

- ⑦ Mass balance of X_{H1} in unsteady state

$$\frac{dX_{H1}}{dt} = r_5 - r_{9h1}$$

- ⑧ Mass balance of X_{H2} in unsteady state

$$\frac{dX_{H2}}{dt} = r_7 - r_{9h2}$$

- ⑨ Mass balance of X_A in unsteady state

$$\frac{dX_A}{dt} = r_{18} - r_{19}$$

⑩ Mass balance of X_{PAO} in unsteady state

$$\frac{dX_{PAO}}{dt} = r_{13} - r_{15}$$

⑪ Mass balance of X_I in unsteady state

$$\frac{dX_I}{dt} = 0.1 * (r_{9h1} + r_{9h2} + r_{15} + r_{19})$$

⑫ Mass balance of O_2 in unsteady state

$$\frac{dO_2}{dt} = K_{La} * (C_s - C) - 0.6 * r_5 - 18 * r_{18} + 0.6 * r_{13} - 0.2 * r_{16}$$

4.4.3 Kinetics

① Aerobic growth of X_{H1}

$$r_5 = \mu_{H1} \left(\frac{S_{COD}}{K_s + S_{COD}} \right) \left(\frac{S_o}{K_{OH} + S_o} \right) X_{H1}$$

② Anoxic growth of X_{H2}

$$r_7 = \mu_{H2} \left(\frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \right) \left(\frac{S_{COD}}{K_{COD} + S_{COD}} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_o} \right) X_{H2}$$

③ Lysis of X_{H1}

$$r_{9h1} = b_H X_{H1}$$

④ Lysis of X_{H2}

$$r_{9h2} = b_H X_{H2}$$

⑤ Anaerobic storage of PHA

$$r_{10} = q_{PHA} * \left(\frac{COD}{K_s + COD} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}{K_{PP} + \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}} \right) * X_{PAO}$$

⑥ Aerobic storage of X_{PP}

$$r_{11} = q_{PP} * \left(\frac{O}{K_{OH} + O} \right) * \left(\frac{PO_4}{K_{PO4} + PO_4} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}{K_{PHA} + \frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}} \right) * \left(\frac{K_{max} - \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}{K_{IPP} + \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}} \right) * X_{PAO}$$

⑦ Aerobic growth of X_{PAO}

$$r_{13} = \mu_{PAO} * \left(\frac{O}{K_{OH} + O} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}{K_{PHA} + \frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}} \right) * \left(\frac{PO_4}{K_{PO4} + PO_4} \right) * X_{PAO}$$

⑧ Lysis of X_{PAO}

$$r_{15} = b_{PAO} X_{PAO}$$

⑨ Lysis of X_{PP}

$$r_{16} = b_{PP} X_{PP}$$

⑩ Lysis of X_{PHA}

$$r_{17} = b_{PHA} X_{PHA}$$

⑪ Aerobic growth of X_A

$$r_{18} = \mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH4} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_A$$

⑫ Lysis of X_A

$$r_{19} = b_A X_{HA}$$

4.4.4 모델링과 실측값 비교

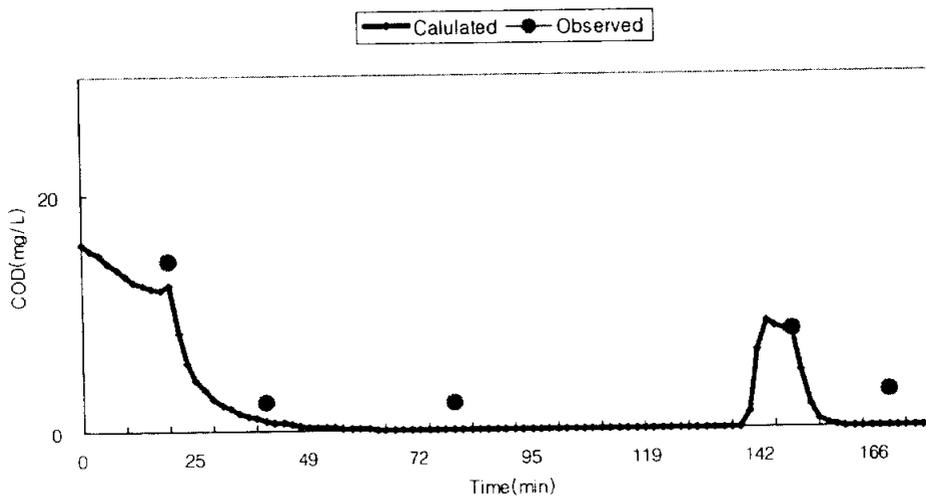


Fig. 4.31 Comparison between calculated and observed COD concentration.

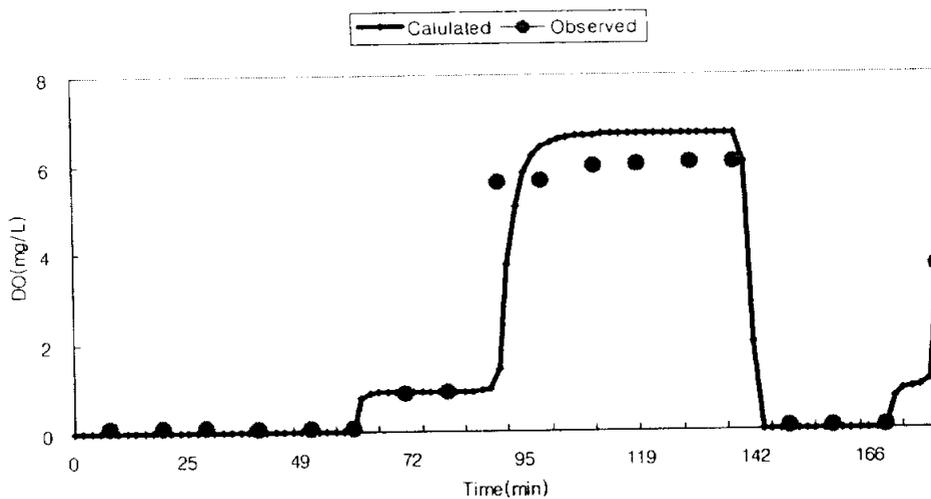


Fig. 4.32 Comparison between calculated and observed DO concentration.

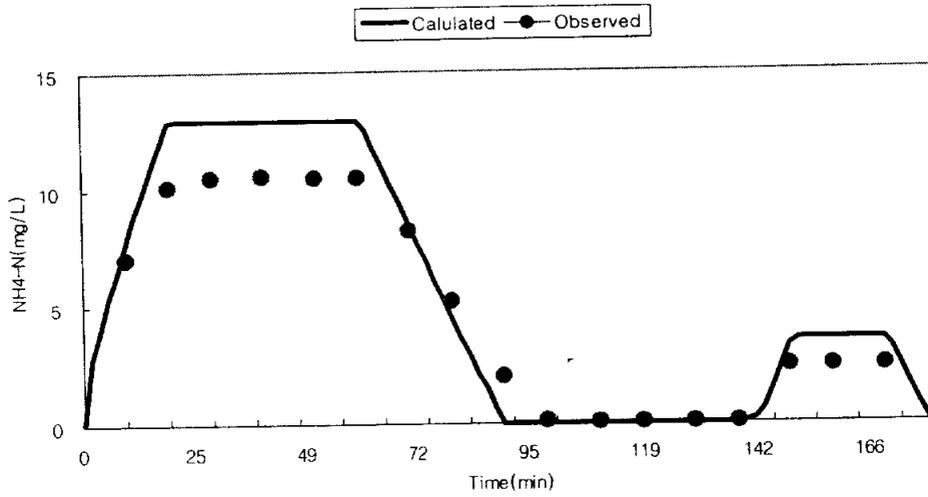


Fig. 4.33 Comparison between calculated and observed $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ concentration.

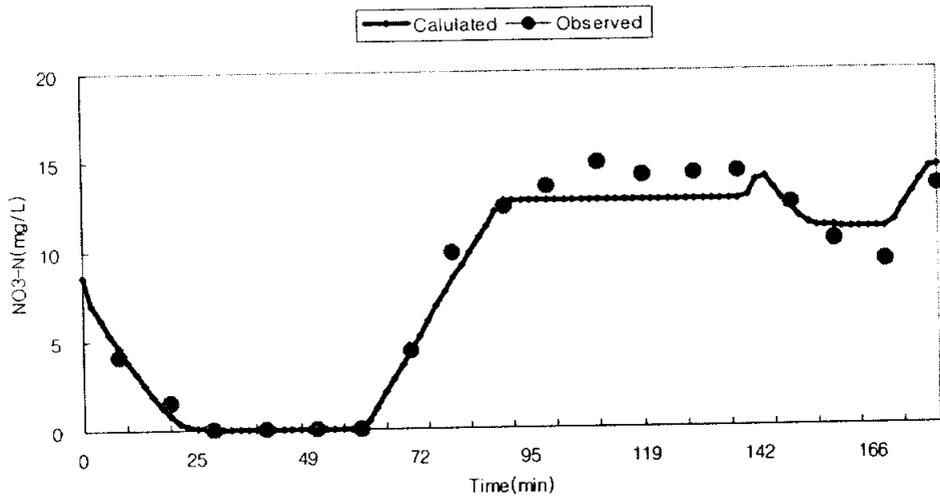


Fig. 4.34 Comparison between calculated and observed $\text{NO}_3 \text{-N}$ concentration.

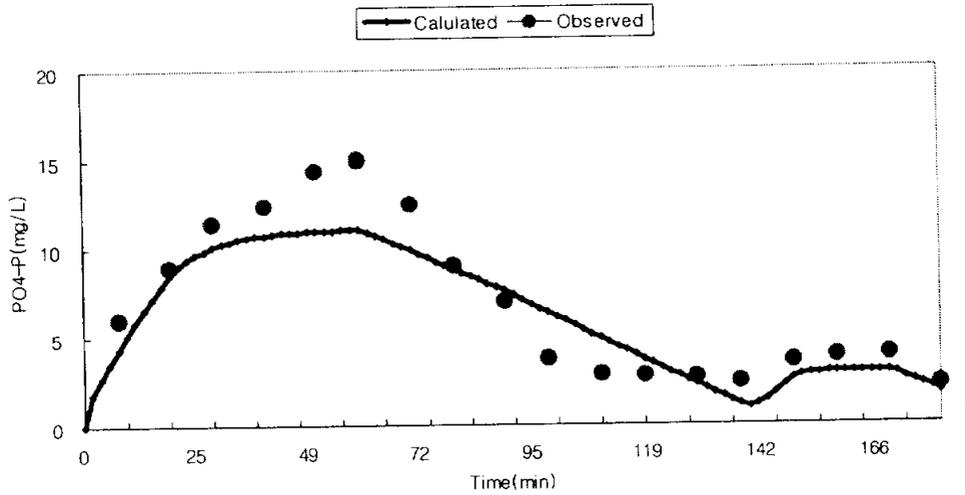


Fig. 4.35 Comparison between calculated and observed PO₄³⁻-P concentration.

Table 4.7 Optimal value of parameters according to modeling

	ASM2d(20°C)	Experiment
$\mu_{HI}(d^{-1})$	6.0	0.0518
$\mu_A(d^{-1})$	1.0	0.576
$\mu_{H2}(d^{-1})$	6.0	1.757
$\mu_{PAO}(d^{-1})$	1.0	0.864
$q_{PHA}(d^{-1})$	3.0	8.755
$q_{PP}(d^{-1})$	1.5	6.336

모델링 값과 실험값을 Fig. 4.31에서 Fig. 4.35까지 나타내었다. 모델링값은 calculated로 표현했으며, 실험값은 observed로 표현했다. 항목은 COD, DO, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P를 나타냈다. Table 4.7에 모델링에서 나타낸 최적 인자 값들을 나타내었다. μ_{HI} 는 0.0518d⁻¹, μ_A 는 0.576d⁻¹, μ_{H2} 는 1.757d⁻¹, μ_{PAO} 는 0.864d⁻¹, q_{PHA} 는 8.775d⁻¹, q_{PP} 는 6.336d⁻¹의 값을 도출하였다.

4.4.5 모델링에 의한 예측

Fig. 4.36에서 Fig. 4.38에 모델링의 예측값을 나타냈다. Fig. 4.36은 Run2와 Run3의 예측값이고, Fig. 4.37은 운전 모드 Run3의 경우에 있어서 COD 농도를 200mg/L, 300mg/L, 400mg/L로 변경하여 예측해 보았다. Fig. 4.38은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도를 35mg/L, 45mg/L, 55mg/L로 변경하여 예측해 보았다. Run2와 Run3 둘다 분할 주입의 경우이다. Run2는 Anoxic1과 Anoxic2가 각각 40분과 50분이며, Run3는 Anoxic1과 Anoxic2가 각각 60분과 30분인 경우이다.

Fig. 4.36에서 COD의 경우 초기 유입동안 그래프가 겹치는데 이는 초기 유입기간 동안 탈질을 위해 COD가 이용되었기 때문으로 판단된다. 그리고 두 번째 Anoxic 구간의 시작 시간이 틀리기 때문에 Run2는 120분에, Run3는 140분에 분할 주입 10분 유입이 이루어진다. 그로 인해 Anoxic 기간동안 탈질에 의해 COD가 증가하다 곧바로 감소하게 된다.

Fig. 4.37은 Run3의 경우 즉 Anoxic1이 60분이고, Anoxic2가 30분인 경우를 모델링한 결과이다. 여기서는 COD의 주입량을 200, 300, 400mg/L로 변화시켜서 모델링을 수행하였다.

Fig. 4.38은 Run3의 경우 암모니아의 농도를 35, 45, 55mg/L로 변화시켜서 모델링을 수행하였다. DO의 경우 암모니아의 부하량이 많아질수록 DO 농도의 소비가 오랫동안 지속되는 것을 알 수 있었다. 이는 일정한 질산화 미생물 하에서 암모니아성 질소를 질산성 질소로 바꾸는데 있어서의 한계성을 나타내는 것으로 판단된다.

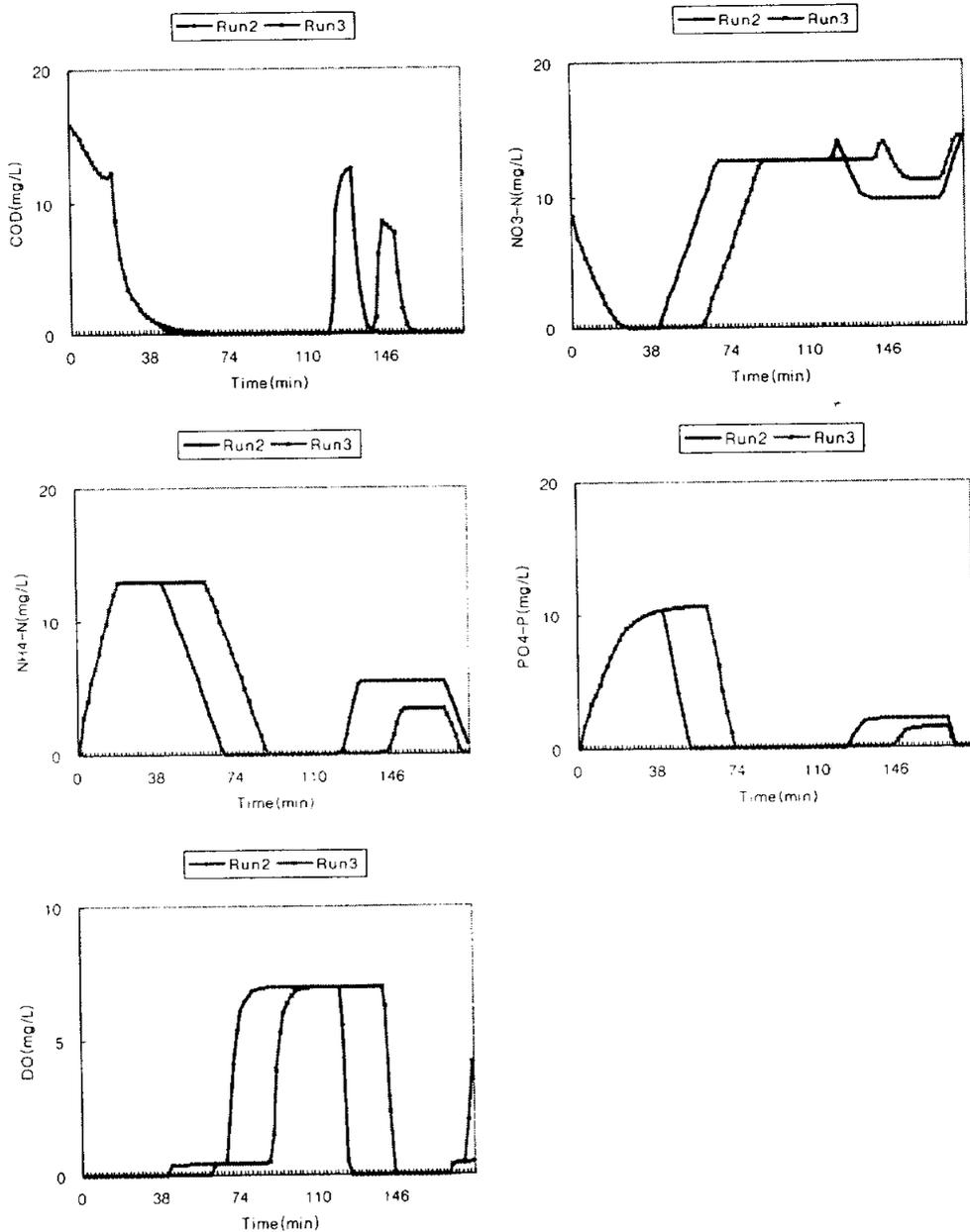


Fig. 4.36 Prediction of water quality by Run2 and Run3.

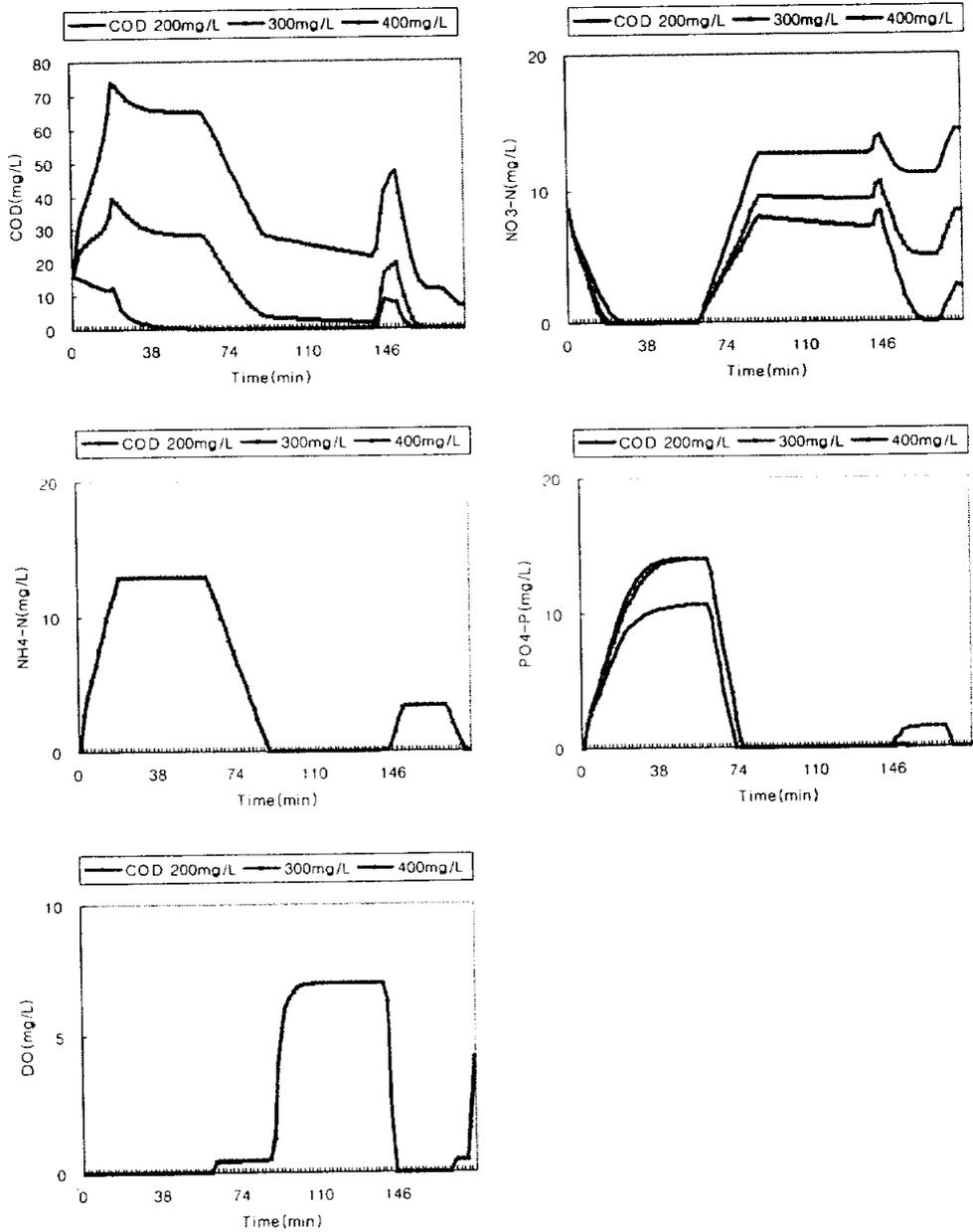


Fig. 4.37 Prediction of water quality by COD change in Run3.

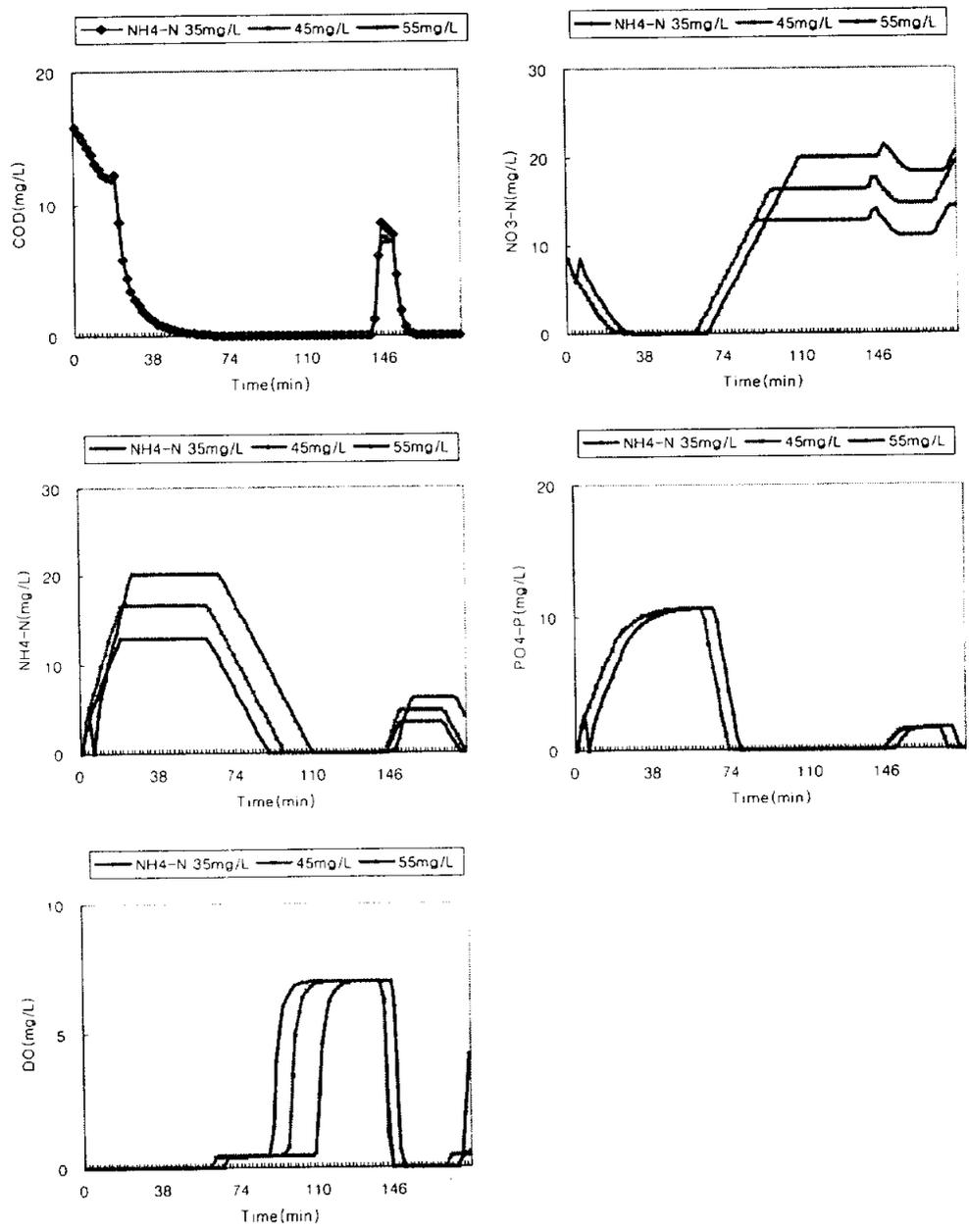


Fig. 4.38 Prediction of water quality by $\text{NH}_4\text{-N}$ change in Run3.

제 5 장 결 론

SBR 공정에서 ORP 변화를 이용한 질소 및 인의 제거를 위한 자동제어의 연구 결과는 다음과 같다.

1. ORP를 이용하여 $PO_4^{3-}P$ 의 거동은 찾기 힘들었다. 이는 $PO_4^{3-}P$ 와 NO_3^-N 의 거동이 동시에 이루어지고 있는데, ORP는 NO_3^-N 에 의해 더 큰 변화를 나타내었다.
2. dORP를 1분간격으로 설정하였을 때의 질산화와 탈질에서의 bending point는 dORP의 간격을 5분으로 설정했을 때 보다 정확하게 찾을 수 있었다. 이 bending point는 dORP를 이용하여 질산화와 탈질의 제어를 하게 되는데, 질산화 완료 시점은 dORP가 -10 이하 일 때이며, 탈질 완료 시점은 dORP가 -1 이하로 나타났다.
3. 절대적인 ORP 값이 처리율과 밀접한 관계가 있는 것은 아니었고 처리율은 ORP값의 변화폭에 관여하였다. 변화폭이 클수록 처리수의 수질은 양호하였다.
4. 1분간의 dORP를 이용한 자동제어의 결과 Anoxic1에서 42%의 운전 단축이 이루어졌으며, Oxid1에서 39%의 운전 단축이 이루어졌다. 이러한 운전 단축 결과 상당한 동력비 절감을 효과를 나타내었다.
5. 자동제어시 Anoxic1에서 P 방출에 필요한 30분 추가로 인해서 TP 처리 효율은 향상되었다.
6. 전체 반응시간 240분 중 자동 제어 후 197분 운전되어 18%의 운전시간을 단축했으며, 또한 자동제어전과 자동제어후의 유출수의 처리율에 있어서 비슷하거나 다소 양호한 처리수질을 나타냈다.
7. Modeling 결과는 실험치의 값을 잘 재현하였다. 이러한 모델의 결과로부터 μ_{HI} 는 $0.0518d^{-1}$, μ_A 는 $0.576d^{-1}$, μ_{H2} 는 $1.757d^{-1}$, μ_{PAO} 는 $0.864d^{-1}$, q_{PHA} 는 $8.775d^{-1}$, q_{PP} 는 $6.336d^{-1}$ 의 값이 도출되었다..

감사의 글

다사 다난했던 2년이란 세월이 어느새 이렇게 훌쩍 흘러 버렸습니다. 2년의 시간동안 사건사고도 많았었습니다. 하지만 이렇게 졸업을 하게 된 것은 도움주신 분들 덕택입니다.

하시는 일이 너무나도 많아서 바쁘시고 한때는 건강도 안 좋았지만 이제는 좋아지신 이병헌 교수님, 문제도 많이 일으켰지만 항상 따뜻한 마음으로 다시 반겨 주신 우리 교수님 감사합니다. 그리고 논문 심사를 담당해주신 이석모 교수님, 항상 복도에서 마주치면 밝은 미소로 인사를 받아주시던 모습, 강임석 교수님, 제게 열심히 한다고 격려해주신 점 잊지 않겠습니다. 대기분야라서 잘 뵙지 못한 이제근 교수님과 여석준 교수님 그리고 바로 앞집인데도 서먹서먹했던 박청길 교수님께도 감사드립니다. 화공과에서 열심히 학문에 전념하고 계신 이민규 교수님, 예전에 수업한다고 오르내리던 일들이 어느새 추억이 되어버렸습니다.

이창근 선배님, 회사다니라 공부하라 힘드시죠. 조언도 많이 해주셨는데.... 작은 체구에도 열심히 하시는 조이엔텍의 박걸서 부장님, 우리의 대모누나 황은주 선배님, 제가 누나란 말 첨하죠, 늘 선배라고만 했는데, 우리 실험실 살림꾼 역할 한다고 정말 수고하셨네요. 졸업하신 임성일 선배님, 2년동안 어쩌나 서로 안맞아서 티격태격했는지, 무서울 듯 한데 사실은 따뜻한 길대수 선배님, 무뚝뚝한 강성재 선배님, 잔정이 많은데 무뚝뚝한거만 빼면 참 좋은데....좋은 논문 써서 졸업하세요. 같이 공부하다가 이탈해서 다시 들어온 윤식선배. 이제 졸업 해야죠. 조교일하라 후배들 챙기라 바쁜 재성 선배, 맨날 원일이 그리 많은지 학교에서 한번 보기 힘든 나의 동기 송원철, 술을 못마시니 대화도 자주 못하고... 학번은 다르지만 그다지 챙기지 못한 나의 동기 이은숙, 모두들 감사합니다.

우리의 귀염둥이 학부생들...

고민도 많고 갈등도 많았던 명환이, 방장으로서 책임을 가지고 노력한 모습은 보기 좋았다. 말재주가 뛰어난 윤희, 그 말 재주를 언제나 또 보려나. 눈이 찔러보는 듯했던 숙희, 이제는 많이 고쳐진 거 같은데, 쿡만한게 뽀뽀 돌아 땡기면서 “선배선배” 하던 귀영이, “햐 햐”하던 재성이, 침엔 뺨질할줄 알았는데 참으로 열심히 하더군... 최민식을 닮은 성훈이, 엠피쓰리는 동급최강으로 사야지. 나는 동급최강 노트북(MMX 200)으로 2년을 버텼다. 아차, 휴학했다고 빠진 현정이, 다음에 만나면 안 괴롭힐거지, 나

를 어찌나 괴롭혔던지, 돈번다고 휴학해서 돈 한푼도 안 남은 상세...열심히 돈번 그대 실험실로 복귀해라... 진득하게 열심히 하는 동인이, 모두들 실험 도와준다고 정말 고생 많았다. 너희 없었으면 졸업에 지장 좀 있었을 텐데. 우리에게 옥상은 추억의 장소가 될 거 같다.

커피한잔 마시라며 유혹하는 미경이, 타지에 가서 얼굴 보기 힘들었던 성철이, 대기방이라 얼굴 마주할 기회가 없는 현중이, 말한마디 안하다가 갑자기 내게 말을 많이 했던 진아, 털털한 웃음으로 맞아준 상근선배, 회사 그만두고 공부하겠다고 팔 걷어 부친 충식이, 칭찬만 가득해 주신 큰철우 선배, 가끔은 친구처럼 느껴진 철우선배, 말이 별로 없는 경제, 아난 듯 하면서도 열심히 하는 민수, 지나가면 인사만 하는 경희선배, 다정한 듯한 인상의 소유자 성호선배, 분석방의 왕고참 주영선배, 반말한다고 오해 했던 준호, 3층의 모든 여러분 만나서 반가웠습니다.

어려울 때마다 조언해주고 힘을 실어준 우석선배, 우석선배를 만나야 볼 수 있는 지홍선배, 서울에서 공부하지만 생일은 챙겨주고 고민거리 들어주던 윤재, 터프한 목소리를 내며 당감동을 같이 배회한 상욱, 그저 맘 편히 얘기할 수 있고 같이 있어서 마냥 좋았던 내 친구들 영주, 원태, 기혁, 기현, 상영, 종진, 순천, 영주부안 영혜... 나의 정신적 지주 역할을 했던 그대들 정말 고맙습니다.

2년동안 대학원 뒷바라지 한다고 고생한 형, 우리들만 걱정해주신 아버지께 논문을 바칩니다.

참 고 문 헌

- Attilio Converti, Mauro Rovatti and Marco Del Borghi, "Biological removal of phosphorus from wastewaters by alternating aerobic and anaerobic condition", *Wat. Sci. Tech.*, **29**, 263~269, (1995)
- Boaventura K. M., Roqueiro N., Coelho M. A. Z., Araujo O. Q. F., "State observers for a biological wastewater nitrogen removal process in a sequential batch reactor", *Bioresource Technology*, **79**, 1-14, (2001)
- Brdjanovic, D., Slamet, A., Loosdrecht Van M. C., Hooijmans C. M., Alaerts G. J. and Heijnen J. J., " Impact of excessive aeration on biological phosphorus removal from wastewater", *Wat. Sci. Tech.* **32**(1), 200-208, (1998)
- Calet P., Bujon B., Philipee P., Lefevere F., and Audic J.M., " Upgrading of wastewater treatment plants fr nitrogen remval : Industrial application of an automated aeration management based on ORP evolution alnalysis", *Wat. Sci. Tech.*, **37**(9), 41-47, (1998)
- Charpentier J., Florentz M., and David G., "Oxidation-reduction potential (ORP) regulation : A way to optimize pollution removal and energy saving in the low load activated sludge process," *Wat. Sci. Tech.*, **19**, 645-655, (1987)
- Coelho M. A. Z., Russo C. and Araujo O. Q. F., "Optimization of a sequencing batch reactor for biological nitrogen removal", *Wat. Sci. Tech.*, **34**(10), 2809-2817, (2000)
- Comeau Y., Hall K. J., Hancock R. E. W. and Oldham W. K., " Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal", *Wat. Sci. Tech.*, **20**(12), 1511-1521, (1986)
- David G. Wareham, Kenneth J. Hall and Donald S. Mavinic, "Real-time control of wastewater treatment systems using ORP", *Wat. Sci. Tech.*, **28**(11-12), 273-282, (1993)
- Henze Mogens, Gujer Willi, Mino Takahashi, Matsuo Tomonori, Wentzel Mark C.,

- Marais Gerrit v. R. and Van Loosdrecht, Mark C. M., "Activated sludge model No.2D, ASM2D", *Wat. Sci. Tech.*, 39, 165-182, (1999)
- Henze Mogens, Gujer Willi, Mino Takahashi, Matsuo Tomonori, Wentzel Mark C. Marais Gerrit v. R. and Van Loosdrecht Mark C. M., "Activated sludge model No. 2D, ASM2D", *Wat. Sci. Tech.*, 39, 165-182, (1999)
- Joseph Charpentier, Guy Martin, Herve Wacheux and Piere Gilles, " ORP Regulation and activated sludge: 15 years of experience.", *Wat. Sci. Tech.* 38(3), 197-208, (1998)
- Li B. and Bishop P., " Oxidation reduction potential regulation o fnutrient removal in activated sludge wastewater treatment plants", *Wat. Sci. Tech.*, 46(1-2), 35-39, (2002)
- Lishman L. A., Legge R. L. and Farquhar G. J., "Temperature effects on wastewater treatment under aerobic and anoxic conditions", *Wat. Sci. Tech.*, 34(8) 2263-2276, (2000)
- Mauret M., Ferrand F., Boisdon V., Sperandio M. and Paul E., "Process using DO and ORP signals for biological nitrification and denitrification : validation of a food-processing industry wastewater treatment plant on boosting with pure oxygen", *Wat. Sci. Tech.*, 44(2-3), 163-170, (2001)
- Paul E., Plisson-Saune S., Mauret M. and Cantet J., "Prcess state evaluation alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP, pH ad DO," *Wat. Sci. Tech.*, 38(3), 299-306, (1998)
- Peddie Craig C., Mavinic Donald S. and Kemloms Cristopher J., "Use of ORP for monitoring and control of aerobic sludge digestion" *Journal of Environmental Engineering*, ASCE, 133(3), 461-471, (1997)
- Peng Y.Z., Gao J.F., Wang S.Y. and Sui M.H., " Use pH and ORP as fuzzy control parameters of denitrification in SBR process", *Wat. Sci. Tech.*, 46(4-5), 131-137, (2002)
- Peter A. Vanrolleghem, Heri Spanjers, Britta Petersen, Philippe Ginestet and Imre Takacs, "Estimating (Combinations of) activated sludge model No.1

- parameters and components by respirometry", *Wat. Sci. Tech.*, **39**, 195-214, (1999)
- Plisson S., "Real-time control of nitrogen removal using three ORP bending points: signification, control strategy and results." *Wat. Sci. Tech.*, **33**(1), 275-280, (1996)
- Ra. C.S., Lo, K. V., Mavinic D. S., "Control of a swine manure treatment process using a specific feature of oxidation reduction potential", *Bioresource Technology*, **70**, 117-127, (1999)
- Sasaki Kouse, Yamamoto Yasuji, Tsumura Kazushi, Hatsumata Shigeru and Tatewaki Masahiro, "Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in intermittently aerated 2-tank activated sludge process using DO and ORP-bending point control", *Wat. Sci. Tech.*, **28**(11-12), 513-521, (1993)
- Somiya I., Tsuno H. and Matsumoto M., "Phosphorus release-storage reaction and organic substrate behavior in biological phosphorus removal", *Wat. Sci. Tech.*, **22**(1), 49-58, (1998)
- Spagni A., Buday J., Ratini P and Bortone G., "Experimental considerations on monitoring ORP, pH, conductivity and dissolved oxygen in nitrogen and phosphorus biological removal processes", *Wat. Sci. Tech.*, **43**(11), 197-204, (2001)
- Surampalli Rao Y., Tyagi R. D., Scheible O. Karl and Heidman James A., "Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors", *Bioresourc Technology*, **61**, 151-157, (1997)
- Yu R.F., Liaw S. L., Chang C. N., Lu H. J. and Cheng W.Y., "Monitoring and control using on-line ORP on the continuous-flow activated sludge batch reactor system," *Wat. Sci. Tech.*, **35**(1), 57-66, (1996)
- Zipper. T., Fleischmann and Haberl R., "Development of a new system for control and optimization of small wastewater treatment plant oxidation-reduction potential." *Wat. Sci. Tech.*, **38**(3) 307-314, (1998)
- 김홍태, 박창광, "ORP(Oxidation Reduction Potential)를 이용한 반응기 최적화 연구",

- 한국 환경과학회지, 제9권, 127-128, (2000)
- 김혜숙, 강성환, 이찬기, "SBR에 의한 분뇨·돈사 혼합폐수 처리시 반응조내 초기 C/N비의 영향", 한국물환경학회지, 제14권 제4호, 433-439, (1998)
- 김갑수, 박철취, 최희철, 서재승, "ORP를 이용한 하수처리의 효율적인 운전방법에 관한 연구", 한국건설기술연구원, (1989)
- 김남호, 부경민, 김양훈, 전병희, 김창원, "축산폐수 처리에서 원수 및 외부탄소원 주입 방법에 따른 SBR 고율 운전", 대한환경공학회, 춘계학술발표회, A-21, (2001)
- 서인석, 김병균, 박승국, "간헐포기 형태의 활성슬러지 공정에서 질소, 인 및 pH, ORP의 거동에 관한 연구", 한국물환경학회지, 제16권, 제1호, 65-76, (2000)
- 서정범, 임연택, 권오상, 한기봉, 유재근, "연속회분식 활성슬러지 공법에 의한 오수의 현장 처리", 한국물환경학회지, 제16권, 제2호, 223-230, (2000)
- 신항식, 전항배, 박홍석, "연속회분식 반응조를 이용한 질소와 인의 동시제거", 대한토목상하수도학회지, 제1호, (1998)
- 유평종, "외부탄소원 주입시 영양염류의 생물학적 제거를 위한 자동제어 SBR공정에 관한 연구", 부경대학교 환경공학과 박사학위논문. (2002)
- 이동석, "생물학적 영양소 제거를 위한 분할주입 SBR공정의 자동제어" 부경대학교 환경공학과 박사학위논문. (2001a)
- 이재성, "음식물 산발효액을 외부탄소원으로 이용한 부산소-호기-무산소-탈기 공정의 하수처리특성" 부경대학교 환경공학과 석사학위논문. (2001b)
- 이창균, 임봉수, "마을하수처리시설의 처리특성과 효율", 상하수도학회지, 16권, 4호, 439-446, (2002)
- 한지용, 허목, "SBR 공정에서 운전조건의 변화에 따른 하수중의 질소, 인 제거", 한국물환경학회지, 15권 2호, 241-255, (1999)