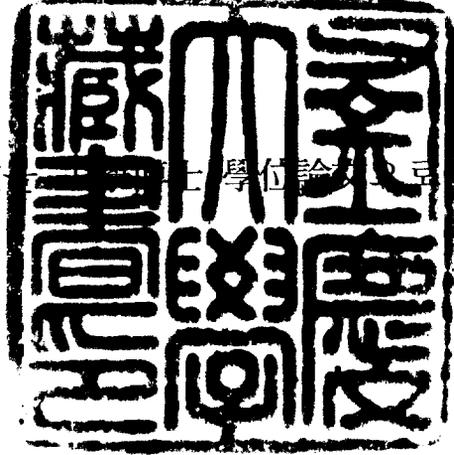


工學博士 學位論文

외부탄소원 주입시 영양염류의 생물학적
제거를 위한 자동제어 SBR공정에
관한 연구

指導教授 李 柄 憲



이 論文 李 柄 憲 先生 學位論文 으로 提出 함

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

劉 平 鍾

劉平鍾의 工學博士學位를 認准함

2001年12月

主 審 理學博士 朴 清 吉



副 審 工學博士 李 民 圭



委 員 工學博士 李 錫 謨



委 員 工學博士 嚴 泰 奎



委 員 工學博士 李 柄 憲



목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vii
제1장 서론	1
제2장 문헌연구	4
2.1 생물학적 영양염류제거	4
2.1.1 생물학적 질소제거	4
2.1.2 생물학적 인제거	25
2.2 생물학적 영양염류 제거공정	28
2.2.1 연속식에 의한 영양염류 제거공정	28
2.2.2 회분식에 의한 영양염류 제거공정	32
2.3 외부탄소원 동향연구	34
2.3.1 순수외부탄소원	34
2.3.2 대체외부탄소원	36
2.4 자동제어공정	43
2.4.1 공정제어 인자	43
2.4.2 SBR제어 인자	47
2.5 처리 공정모델	51
제3장 AOAS SBR공정의 외부탄소원 변화에 따른 영양염류 처리특성	54
3.1 서론	54
3.2 실험장치 및 실험방법	56
3.2.1 실험장치	56
3.2.2 실험방법	58
3.2.3 분석방법	60
3.3 결과 및 고찰	61

3.3.1	AOAS SBR의 영양염류 제거특성	61
3.3.2	외부탄소원 주입시 AOAS SBR의 영양염류 제거특성	74
제4장	자동제어 AOAS SBR공정의 영양염류 처리특성	83
4.1	서론	83
4.2	실험방법 및 재료	84
4.2.1	실험장치 및 방법	84
4.2.2	공정의 자동제어	84
4.3	결과 및 고찰	89
4.3.1	자동제어 조건 산정	89
4.3.2	자동제어 결과	96
제5장	모델링에 의한 최적설계 인자도출	101
5.1	서론	101
5.2	외부탄소원을 주입하지 않은 경우	102
5.2.1	장치 모식도	102
5.2.2	물질 수지식	102
5.2.3	속도 방정식	104
5.3	외부탄소원을 주입한 경우	107
5.3.1	장치 모식도	107
5.3.2	물질 수지식	107
5.3.3	속도 방정식	109
5.4	결과 및 고찰	112
5.4.1	외부탄소원을 주입하지 않은 경우	112
5.4.2	외부탄소원의 주입이 있는 경우	114
5.4.3	모델링을 통한 미생물별 최대증식율 도출	119
5.4.4	자동제어를 수행한 경우	124
제6장	종합결론	129
	Nomenclature	130
	참고문헌	133

List of Tables

Table 2.1 Nitrification cell yield coefficient	7
Table 2.2 Stimulatory concentration of micronutrients for nitrifying bacteria	8
Table 2.3 Reported half-saturation values describing effect of dissolved oxygen on nitrification rates	11
Table 2.4 Effect of temperature on nitrification maximum specific growth rate	12
Table 2.5 The main inhibition material for nitrification	14
Table 2.6 Denitrification rate of temperature coefficients for pre-anoxic zone ..	21
Table 2.7 Denitrification kinetic coefficient using methanol for organic substrate	23
Table 2.8 Removal rate of nitrate and nitrite on carbon sources	36
Table 2.9 The property of food waste	37
Table 2.10 Component of thermal hydrolysate in the sewage sludge	38
Table 2.11 Concentration of volatile fatty acids in the night soil in Japan ..	40
Table 2.12 Denitrification and typical values for the kinetic parameter of the ASM No.2	53
Table 3.1 Composition of synthetic food waste acid fermentant	58
Table 3.2 Analytical Items and methods	60
Table 3.3 Removal efficiency according to HRTs	67
Table 3.4 Removal efficiency according to external carbon sources	78
Table 5.1 Used parameter values in model as external carbon sources not added	106
Table 5.2 Used parameter values in model as external carbon sources added	111
Table 5.3 Relative error and deviation variable for calculated results	118
Table 5.4 Maximum growth rate according to external carbon sources	119

List of Figures

Fig. 2.1 Nitrogen transformation in biological treatment processes	4
Fig. 2.2 Variation of nitrification maximum specific growth rate according to temperature	13
Fig. 2.3 Effect of net biomass yield on COD consumed for nitrate reduction ...	18
Fig. 2.4 Variation of specific denitrification rate according to anoxic F/M ratio	21
Fig. 2.5 Biochemical model of phosphorus and organic material under anaerobic and aerobic conditions	25
Fig. 2.6 Schematic diagram of A ² /O process	28
Fig. 2.7 Schematic diagram of five-stage Bardenpho process	29
Fig. 2.8 Schematic diagram of UCT process	30
Fig. 2.9 Schematic diagram of bio-denipho process	31
Fig. 2.10 Schematic diagram of SBR process	33
Fig. 2.11 Bending point α, β and γ on the evolution of ORP, pH and DO during alternating oxic-anoxic cycle	49
Fig. 3.1 Schematic diagram of SBR process	57
Fig. 3.2 Time schedule during a cycle	59
Fig. 3.3 Variation of COD _{Cr} concentration according to HRT	61
Fig. 3.4 Variation of COD _{Cr} concentration in Anoxic(1) according to HRT ...	62
Fig. 3.5 Variation of NH ₄ ⁺ -N concentration according to HRT	63
Fig. 3.6 Effect of HRT on specific nitrification rate(SNR) at each HRTs	64
Fig. 3.7 Variation of T-N concentration according to HRT	64
Fig. 3.8 The efficiency of denitrification in anoxic(1) according to HRTs	65
Fig. 3.9 The removal efficiency of TP concentration according to HRTs	66
Fig. 3.10 Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters in HRT = 10hr	71
Fig. 3.11 Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters in HRT = 12hr	72
Fig. 3.12 Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters in HRT = 14hr	73
Fig. 3.13 Effect of external carbon source on COD _{Cr} removal efficiency	74

Fig. 3.14 Effect of external carbon source on NH_4^+ -N removal efficiency	75
Fig. 3.15 Effect of external carbon source on TN removal efficiency	76
Fig. 3.16 Effect of external carbon source on TP removal efficiency	78
Fig. 3.17 Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters with glucose adding	80
Fig. 3.18 Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters with methanol adding	81
Fig. 3.19 Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters with synthetic food waste acid fermentant adding	82
Fig. 4.1 Control system	84
Fig. 4.2 Schematic of SBR automatic control system	87
Fig. 4.3 Flowchart of microprocess	88
Fig. 4.4 Relationship between NO_3^- -N and ORP, Δ ORP, DO, pH in anoxic(1) with glucose adding	90
Fig. 4.5 Relationship between NO_3^- -N and ORP, Δ ORP, DO, pH in anoxic(1) with methanol adding	91
Fig. 4.6 Relationship between NO_3^- -N and ORP, Δ ORP, DO, pH in anoxic(1) with synthetic food waste acid fermentant adding	92
Fig. 4.7 Relationship between NH_4^+ -N and ORP, Δ ORP, DO, pH in oxic(1) with glucose adding	93
Fig. 4.8 Relationship between NH_4^+ -N and ORP, Δ ORP, DO, pH in oxic(1) with methanol adding	94
Fig. 4.9 Relationship between NH_4^+ -N and ORP, Δ ORP, DO, pH in oxic(1) with synthetic food waste acid fermentant adding	95
Fig. 4.10 The removal efficiency of COD_{Cr} with/without auto control	96
Fig. 4.11 The removal efficiency of NH_4^+ -N with/without auto control	97
Fig. 4.12 The removal efficiency of TN with/without auto control	97
Fig. 4.13 The removal efficiency of TP with/without auto control	98
Fig. 4.14 Comparison of operating time in anoxic(1) with external carbon sources	99
Fig. 4.15 Comparison of operating time in oxic(1) with external carbon sources	100

Fig. 5.1 Schematic of SBR	102
Fig. 5.2 Schematc of SBR (with external carbon sources)	107
Fig. 5.3 Comparison between observed and calculated COD _{Cr} concentration	112
Fig. 5.4 Comparison between observed and calculated NH ₄ ⁺ -N concentration	113
Fig. 5.5 Comparison between observed and calculated NO ₃ ⁻ -N concentration	113
Fig. 5.6 Comparison between observed and calculated DO concentration	114
Fig. 5.7 Comparison between calculated and observed COD _{Cr} concentration with external carbon source	115
Fig. 5.8 Comparison between calculated and observed NH ₄ ⁺ -N concentration with external carbon source	115
Fig. 5.9 Comparison between calculated and observed NO ₃ ⁻ -N concentration with external carbon source	116
Fig. 5.10 Comparison between calculated and observed DO concentration with external carbon source	116
Fig. 5.11 Comparison between calculated and observed PO ₄ ³⁻ -P concentration with external carbon source	117
Fig. 5.12 Correlation for observed and calculated values	118
Fig. 5.13 Prediction of water quality by NH ₄ ⁺ -N concentration change (external carbon sources = 1,594 mgCOD _{Cr} /L)	121
Fig. 5.14 Prediction of water quality by external carbon concentration change (NH ₄ ⁺ -N concentration = 80 mgN/L)	123
Fig. 5.15 Comparison between calculated and observed COD _{Cr} concentration.	124
Fig. 5.16 Comparison between calculated and observed NH ₄ ⁺ -N concentration.	125
Fig. 5.17 Comparison between calculated and observed NO ₃ ⁻ -N concentration.	125
Fig. 5.18 Comparison between calculated and observed PO ₄ ³⁻ -P concentration.	126
Fig. 5.19 Prediction of water quality by NH ₄ ⁺ -N concentration change with auto control (external carbon sources = 1,594 mgCOD _{Cr} /L)	127
Fig. 5.20 Prediction of water quality by external carbon concentration change with auto control (NH ₄ ⁺ -N concentration = 80 mgN/L)	128

A Study on Autocontrolled SBR for Biological Nutrient Removal with External Carbon Sources

Pyung Jong YOO

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

Abstract

Sequencing batch reactor(SBR) process is a wastewater treatment plant which only operates fixed-time and often lead to unnecessary resource consumption for maintaining system functions. The purpose of this study is to improve the quality of the treatment process in order to achieve more suitable conditions of Anoxic-Oxic-Anoxic-Stripper(AOAS) SBR through real-time control.

To improve the efficiency of removal rate, glucose, methanol and synthetic food waste acid fermentant were added as an external carbon source. In the case of glucose and synthetic food waste acid fermentant, TN, TP were removed to average 86.9%, 73.0% respectively. The synthetic food waste acid fermentant proved to be the most efficient and allowed for the substitution of an external carbon source. The removal rate of COD_{Cr} was approximately 90% in all cases.

The results of the study that a correlation between ORP (Oxidation- Reduction Potential), pH and DO and nitrification or denitrification when an external carbon source is added and when it isn't was showed that ΔORP is suitable parameter.

ORP reacted properly to denitrification ($\Delta ORP < -10$) and nitrification ($\Delta ORP < 0$).

The use of real-time control saved anywhere from 61 to 67 minutes at the anoxic(1) stage and from 26 to 52 minutes at the oxic(1) stage. When the time saved from the anoxic(1) and oxic(1) was added to the anoxic(2) stage for the removal of TN and TP increased from 0.7 to 13.9 % and 12 to 35 % respectively.

When we operated the modeling of the above results and inspected them, they corresponded well. We could predict the effects of real-time control operation for the future load change.

제1장 서론

우리나라는 1960년 이후 경제발전으로 인하여 수질환경오염이 가속화되어 1976년 서울의 중랑하수처리장이 일 15만톤 규모로 최초 건설되었고(구리시, 2000), 이후 부산 수영하수처리장 등 기타 대도시에도 하수처리장이 건설되었다. 그러나, 건설된 대부분의 하수처리장은 유기물질만을 제거하는 2차 처리로 질소·인 등의 영양염류가 제거되지 않아 1990년 이래 바다에서는 적조현상, 하천에서는 Microcystis에 의한 녹조현상이 해마다 일어나고 있는 실정이다. 따라서, 1996년 정부에서 부영양화 원인물질인 하수와 폐수 종말처리장의 총질소(TN)·총인(TP) 기준을 60 mg/L, 8 mg/L로 규제하였으나, 여러가지 기술적·경제적인 문제로 인하여 기준이 외국에 비하여 완화되어 있고, 폐수 배출사업장에 대하여는 상수원 수계 배출사업장에 대하여만 총질소 30~60 mg/L, 총인 4~8 mg/L로 규제하고 있다. 그러나, 정부에서 공포한 수질환경보전법에 따르면 2003. 1. 1부터 전 폐수 배출사업장에 대해서도 총질소·총인을 규제하도록 되어 있으며(환경부, 2000), 향후 기준도 강화될 것으로 예상된다.

이러한 영양염류를 제거하기 위한 공법으로는 다음과 같은 공법이 있다. 질소제거 공법으로는 Modified ludzack ettinger(MLE), 4단 Bardenpho공법등이 있으며, 질소·인 동시제거공법으로는 A²/O공법, 5단 Bardenpho공법, University of cape town (UCT)공법, Bio-Denipro공법등이 있으나 이들 공법은 공간적 구분 공정이어서 유지관리상 고도의 기술을 요하고 넓은 부지면적을 필요로 한다. 따라서, 근래는 질소와 인의 동시 제거가 유리하며, 건설비가 저렴하고, 효율적인 설비 및 유지가 가능하며, 운전이 간편한 장점이 있고, 소규모 하수처리를 위해 적당한 Sequencing Batch Reactor(SBR)공법이 부각되고 있다(Hoepker and Sch roeder, 1979: Barth and Stensel, 1981: Okada and Sudo, 1986: Bortone *et al.*, 1992: Kuba *et al.*, 1993: Rusten and Eliassen, 1993).

SBR공법에 있어서는 우리나라 하수와 같이 C/N비가 낮을 경우 질소를 제거하기 위해 탈질시 탄소원이 부족하여 탈질이 미미하게 진행되므로 외부탄소원을 주입하여 탈질을 원활하게 시켜야 한다. 외부탄소원에 대한 연구는 A²/O변형공법에서는 활발하게 진행(Purtchert *et al.*, 1996: Tosonis, 1997: 부산시, 2000)되고 있으나 SBR공법에

있어서는 연구가 미미한 실정이다. 이(2001a)는 SBR공정의 연구에 있어서 분할주입을 함으로써 탈질 효율을 증대시키기도 하였으나, 탈질을 보다 효과적으로 하기 위해서는 외부탄소원을 직접 주입하는 연구가 필요하다.

또한 SBR공정 관리지표는 유기물부하율(F/M비, 용적부하), 용존산소 농도등을 사용하여 왔으나 최근에는 Charpentier 등(1987)과 Yu 등(1996)에 의해 영양물질제거, 에너지비용 및 외부탄소원 부하를 최적화하기 위해 생화학이나 미생물 분야에서 오래 전부터 사용해오던 산화환원전위차(Oxidation-Reduction Potential: ORP)가 사용되고 있지만 ORP값은 잔류 NO_3^- -N농도가 높거나 저폭기 등 여러 가지 상황에 따라 변곡점(bending point)이 나타나지 않을 수 있기 때문에 ORP를 이용하여 외부탄소원의 적정 주입시기를 결정하여 효율적이고 에너지 절약을 하기 위해서는 애로가 있다. 따라서, 보다 정확한 해석을 위해서는 이(2001a)와 같이 ΔORP 를 사용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

부유성 활성슬러지법 성장모델에 있어서 ASM No.1는 미생물을 Heterotrophs와 Autotrophs 로 분류하여 COD 제거, 질산화 및 탈질 공정을 통한 질소 제거 거동을 예측하는 것이며, ASM No.2는 ASM No.1에 생물학적 인 제거와 화학적 인 제거 mechanism을 추가시켜 COD 제거, 질소 제거 및 인 제거 거동을 예측하는 것이다. 따라서 일반적으로 질소 제거 및 인 제거에 관한 연구에서는 ASM No.2를 기본 모델로 설정하는 경우가 많다. 그러나 무산소 상태에서 Heterotrophs 의 탈질 작용과 인 축적 미생물 (X_{PAO})의 인 방출 작용에 있어서 기질(COD) 사용의 경쟁 관계를 보이는데, 이때 기질(COD) 사용에 있어 Heterotrophs 의 탈질 작용이 더 우세하나 ASM No.2에서는 탈질 속도와 인 방출 속도만으로 기질 경쟁 관계를 나타내고 있다. 따라서, 보다 정확한 성장모델의 해석을 위해서는 혐기 상태에서 S_{A} (COD)를 섭취하여 X_{PHA} 형태로 저장을 하고 X_{PP} 를 용해성분 PO_4 로 방출하는 mechanism에 인방출 억제항의 추가가 필요하다.

본 연구에서는 하수 및 폐수처리 시 유입수의 부하변동등을 유연하게 대처하고 안정한 처리효율과 에너지 절약 등 경제성을 확보하기 위하여 여러종류의 외부탄소원을 주입시켜 자동제어를 하였으며, 이를 토대로 기존 Activated Sludge Model No.2(ASM II)에 인 제거 시 NO_3^- -N 영향을 추가한 모델을 이용함으로써 최적의 운전 방법을 확보하고자 다음의 연구를 수행하였다.

첫째, Anoxic-Oxic-Anoxic-Oxic(AOAS) SBR 공정의 외부탄소원(메탄올, 글루코오스, 모의 음식물 산발효액) 주입에 따른 영양염류 처리특성을 제시하고,
둘째, Δ ORP 자동제어를 이용하여 외부탄소원 주입시 AOAS SBR공정의 효율적 영양염류 처리방법을 제공하고,
셋째, 외부탄소원 주입 유무에 따른 실험결과를 토대로 parameter값을 얻은 후 모델을 이용해서 공정의 최적화를 산출하여 향후 SBR공정 자동제어 및 설계의 자료를 산출하고자 하였다.

제2장 문헌연구

2.1 생물학적 영양염류 제거

2.1.1 생물학적 질소제거

생물학적 질소제거를 위한 기작들은 Fig. 2.1에서와 같이 2가지로 나누어진다. 첫째는 미생물이 암모니아성 질소를 동화(assimilation)하여 세포로 합성되어 제거되는 부분이고, 둘째는 유입 하·폐수내의 암모니아와 유기질소등이 일정조건하에서 질산성 질소와 아질산성 질소로 변화(질산화과정)되어 탈질 미생물에 의해 질산성질소를 질소가스로 변화(탈질화 과정)시키는 것이다.

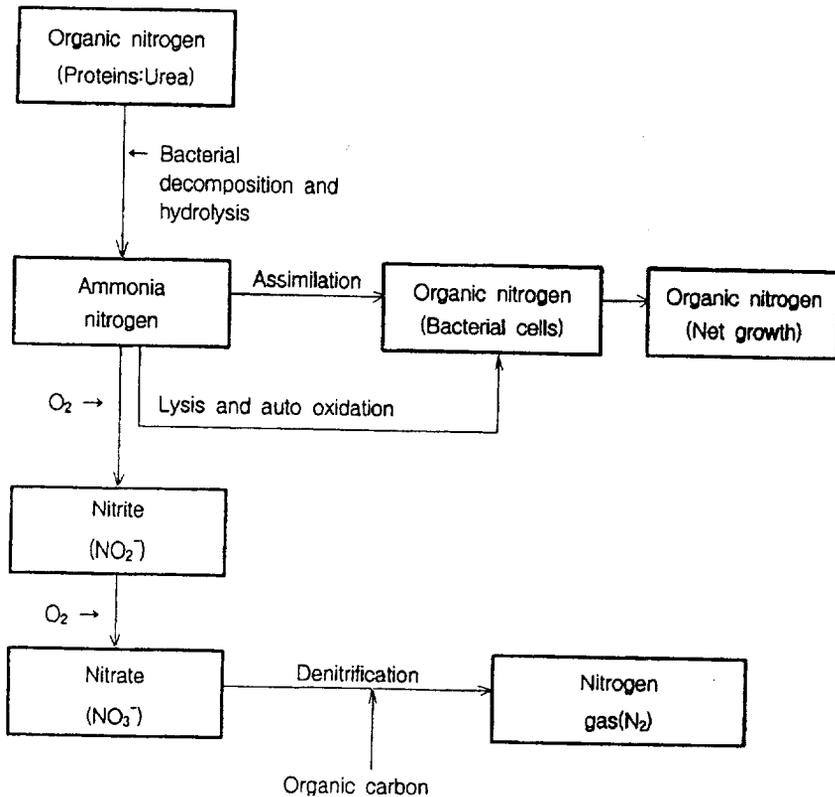


Fig. 2.1. Nitrogen transformation in biological treatment processes(EPA, 1993).

(1) 생물학적 질산화

Schloesing과 Muntz(1887)는 모래칼럼을 이용한 생활하수 여과 실험에서 칼럼에 클로로포름 증기를 투입하면 암모니아가 질산성 질소나 아질산성 질소의 전환이 멈추는 것을 착안하여 이 전환은 미생물에 의한 것이라고 밝혔다. Winogradsky(1891)의 고전적 실험에서 암모니아를 아질산성 질소로 전환하는 *Nitrosomonas*와 아질산을 질산성 질소로 전환하는 *Nitrobacter*가 분리되었다. Painter(1970)의 경우 *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosocycits*, *Nitrosoglea* 등의 암모니아를 산화하여 에너지를 얻는 미생물종과 아질산성 질소를 산화하는 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 의해 진행된다.

Painter(1970)는 아질산성 질소와 질산성 질소를 생산 할수 있는 수많은 종의 종속영양미생물을 밝혔다. Eylar와 Schmidt(1959)의 연구에 의하면 토양으로부터 1000종류의 종속영양미생을 분리할 수 있으나, 이들 중 질산화 능력을 가지고 있는 미생물은 약 15% 정도이다. Focht와 Chang(1975)은 종속영양성의 질산화는 bacteria, fungi, actinomycetes 등의 여러종류의 미생물에 의해서도 진행될수 있다고 지적하였으나 독립영양성 질산화율이 종속영양성보다 10배정도 크기 때문에 종속영양미생물에 의한 질산화율의 정도는 의문이다. 종속영양성 질산화는 일반적인 자연환경에서 alkalinity 나 pH에 더 영향을 받는다. Bock 등(1988)은 유기물 기질로 acetate, pyruvate, glucerine을 이용하여 *Nitrobacter*의 성장능력을 보고한 바 있는데 이들은 호기/혐기 조건에서 아질산성 질소가 *Nitrobacter*의 성장을 제한한다고 밝혔으나 폐수처리에 있어서 이것은 더 많은 연구가 필요하다.

1) 생물학적 질산화의 원리

가) 미생물

Nitrosomonas, 예를 들어 *europaea*, *N. oligocarbogenes*가 암모니아를 hydroxil-amine(NH_2OH)를 거쳐 아질산염(nitrite)으로 산화시킨다. 다른 종류의 암모니아 세균으로는 *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*가 있다(Focht and Verstrate, 1977). 또한 NO_2^- 에서 NO_3^- 로 전환시키는 *Nitrobacter*에는 *N. agilis*, *N. widogradsky*가 있다.

나) 산화와 합성의 관계

일반적으로 암모니아가 질산성 질소로 전환 될때의 에너지 생성은 다음식으로 표시된다.

Nitrosomonas :



Nitrobacter :



암모니아 산화와 관련된 표준자유에너지 방출은 암모니아 1 mol당 66~84 kcal이며 아질산염 산화는 17.5 kcal로 측정되어 진다 (Painter, 1970). *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter* 는 이들 반응에서 생산된 에너지를 세포성장과 유지에 이용한다. 만약 세포 생산량이 방출된 에너지와 비례한다면 아질산염을 질산염으로 산화시키는 것보다 암모니아를 아질산염으로 산화 시키는 것이 더 많은 생물량을 형성시킨다. 총괄적인 에너지 반응은 식(2.3)과 같다.

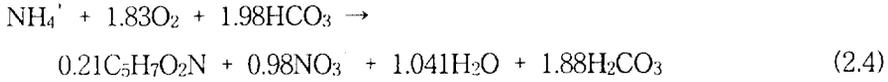
Total reaction :



앞의 식을 기초하면, 암모니아의 완전한 산화를 위해 요구되는 산소량은 4.57 g/g-N oxidized 이고, 이 중 아질산염 생산을 위해 3.43 g/g과 질산염 생산을 위해 1.14 g/g이 각각 사용되어 진다. 이산화탄소와 질소를 세포량으로 고정시키는데 얻어지는 산소에 의한 산화에 더하여 합성까지 고려하면 요구되는 산소의 양은 4.57 g/g-N보다 적다. Wezernak과 Gannon(1967)은 실제적인 총산소 소비는 암모니아 산화를 위해 사용되는 3.22 g/g-N과 아질산염 산화를 위해 사용되는 1.11 g/g-N을 포함, 4.33 g/g-N이었다는 것을 알아냈다.

미국 EPA에서 발행된 Nitrogen Control Manual(1975)의 아래 식은 합성과 산화를 동시에 설명하고 4.2 g/g-N의 산소요구량을 나타낸다. 이 식은 0.15 gVSS/g NH_4^+ -N oxidized와 0.02 gVSS/g NO_2^- -N oxidized 의 세포생산계수를 사용하여 세워

켰다.



일반적으로 이용되는 세포증식계수를 Table 2.1에 나타내었다. 각각의 기질이 NH₃-N과 NO₂-N 일 때, *Nitrosomonas*의 세포생산량이 *Nitrobacter*의 세포생산량보다 높은 것을 나타내고 있다(Poduska, 1973). 질산화를 위한 생물학적 공법에서는 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*의 세포 증식율을 합한 하나의 세포 증식 계수를 사용하는 것이 편리하다.

Table 2.1 Nitrification cell yield coefficient (Poduska, 1973)

(unit g-cell/g-substrate)

<i>Nitrosomonas</i>	Reference	<i>Nitrobacter</i>	Reference
0.005	Johnson(1964)	0.04~0.07	Gould(1960)
0.03~0.010	Loveless(1968)	0.02	Downing(1964a)
0.29	Haug(1971)	0.084	Haug(1971)
0.05	Knowles(1965)	0.02	Knowles(1965)
0.05	Downing(1964b)	0.02	Lees(1957)
0.06	Baas-Becking(1927)	0.02	Boon(1962)
0.13	Nelson(1931)		
0.06	Skinner(1961)		

식 (2.4)는 암모니아가 산화되는 동안 많은 양의 alkalinity가 소모되는 것을 보여주고 있다. 단위 mgNH₄⁺-N이 산화될 때 약 7.14 mg/L(as CaCO₃)의 alkalinity가 소모되는 것으로 알려져 있다. 도시하수의 유입수에 암모니아 농도가 25 mg/L이며, 모두 산화된다면 유출수 alkalinity를 80 mg/L(as CaCO₃)로 유지하기 위해서는 260 mg/L의 alkalinity가 필요하다. 어떤 폐수처리장에서는 질산화에 필요한 적절한 pH를 유지하

기위해 lime이나 soda ash를 주입할 필요가 있다.

Poduska(1973)은 순수 질산화 미생물을 이용하여 질산화미생물의 증식을 촉진하는 미량영양소에 대해 연구하였다. Table 2.2에 이들 미량영양소와 증식을 촉진하는 농도를 나타내었다.

Table 2.2 Stimulatory concentration of micronutrients for nitrifying bacteria
(Poduska, 1973)

Compound	Concentration, mg/L
Calcium	0.5
Copper	0.005~0.03
Iron	7.0
Magnesium	12.5~0.03
Molybdenum	0.001~1.0
Nickel	0.1
Phosphorus	310.0
Zinc	1.0

다) 생물학적 질산화 동력학

일반적인 질산화 시스템의 설계방법은 적정 SRT를 유지하기 위한 포기조 용량을 산정하는 것이며, 중요한 운전조건인 온도, 용존산소, pH 등을 감안하여 한다. 설계 SRT는 Monod의 증식속도와 최대 암모니아 부하를 수용할 수 있는 안전 계수를 곱하여 구한다. 동력학적 모델과 실험실에서 연구를 토대로 Poduska(1973)은 유출수의 암모니아 농도를 설계치 혹은 그 이하로 유지하기 위한 안전계수는 최대농도/평균농도로 제안하였다.

$$SRT_d = S_F \times (SRT) \quad (2.5)$$

$$V = [Y_{nH}(S_0 - S) + X_i + Y_{nH}(N_{Ox})]Q(SRT_d)/X \quad (2.6)$$

식 (2.6)은 SRT가 포기조의용량을 산정하는 여러 가지 인자중의 하나임을 보여준다. 포기조내의 MLSS의 농도는 결정적인 인자이며, 슬러지의 침전성과 침전조의 설계에 영향을 받는다(Metcalf and Eddy, 1991). BOD나 유입 SS농도로 표현되는 폐수의 성상도 매우 중요하다. SRT는 질산화 미생물의 비증식 속도의 역수로 계산할 수 있다.

$$SRT = \frac{1}{(\mu_n - K_{nd})} \quad (2.7)$$

실험에 의한 순비증식율은 내생호흡을 고려하지 않거나 중요한 인자로 간주하지 않고 계산되었다. 내생호흡 계수를 실제적으로 계측하기 어려우므로 무시되고 Monod식에 산정된 비증식율의 역수로 SRT를 구할 수 있다.

$$\mu_n = \frac{(\mu_{n,max})N}{K_n + N} \quad (2.8)$$

반응조내의 암모니아성 질소의 농도를 낮게 유지해야 할 경우 식 (2.7)과 (2.8)에서의 비증식율은 낮아지고 상대적으로 SRT는 길어지게 된다. 생물학적 질산화 과정에서 *Nitrobacter*에 의한 아질산의 산화율이 *Nitrosomonas*에 의한 암모니아 산화율 보다 크기 때문에 아질산의 농도는 암모니아의 농도에 비해 낮다. 운전초기에는 *Nitrobacter*가 평형상태에 도달할 때까지 아질산의 농도가 높아지기도 한다.

2) 생물학적 질산화에 미치는 영향

가) pH의 영향

Downing(1964)는 pH 7.2~8.0의 범위에서는 질산화속도는 영향을 받지 않았으나, pH 7.2이하에서는 정비례하여 비증식율이 감소함을 보였다. Hall(1974)은 pH 7.0~9.4의 범위에서는 완전한 질산화가 일어나고, 6.3이하에서는 전혀 질산화가 일어나지 않음을 보고하였다. pH 7.2이하의 범위에서는 비증식율에 대한 다음과 같은 식이

EPA에 의해 제한된다.

$$\mu_{n,pH} = (\mu_{n,7.2})[1 - 0.833^{(7.2 - pH)}] \quad (2.9)$$

University of capetown(1984)에서 제안된 식은 다음과 같다.

$$\mu_{n,pH} = (\mu_{n,7.2})(2.35)^{pH - 7.2} \quad (2.10)$$

두 식을 이용했을 때 pH 6.5에서의 질산화율은 pH 7.2의 42%와 55%로 감소한다. pH 6.5에서의 *Nitrobacter*의 질산화율은 pH 7.5의 60%정도이다(Blum, 1991). 최근의 연구에서는 순치되지않는 미생물을 이용한 연구에서 20℃, pH 6.9일 경우 질산화율은 pH 7.0에서의 84%정도인 것으로 보고되었다(Antoniou, 1990). 15℃에서의 pH 6.8의 질산화율은 pH 7.8의 42%인 것으로 밝혀졌으며, 낮은 온도에서는 pH의 영향이 큰 것으로 밝혀졌다. 순치된 미생물은 위에서 언급된 영향보다 pH의 영향을 덜 받는다. 낮은 pH에서 순치된 미생물은 이전의 최대 증식율을 극복할 수 있다(Stankewich, 1972; Haug and McCarty, 1972).

나) 용존산소의 영향

질산화에 영향을 미치는 용존산소의 농도는 여러문헌에서 광범위하게 나타난다. Downing(1964)은 용존산소 0.3 mg/L 이상의 농도를 최소한 유지시켜야 질산화가 일어난다고 하였으며, Schoberl과 Engel(1964)의 실험에서는 1.0 mg/L이상의 농도에서는 *Nitrosomonas*에 의한 아질산화에 영향이 없었고 2.0 mg/L이상의 농도에서는 *Nitrobacter*의 질산화에 영향을 주지 않았다. 또한 1.0 mg/L의 DO농도와 25℃~35℃의 포화농도에서 *Nitrobacter winogradski*의 증식율에 대한 연구도 이루어 졌다. 1.0 mg/L의 농도에서는 20, 23.7, 29, 35℃의 포화농도 증식율의 79, 80, 70, 58%정도의 값을 나타내었다.

활성슬러지를 이용한 실험에서는 DO가 1.0 mg/L이상이면 질산화율의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(Downing *et al.*, 1964; Wild *et al.*, 1971). Whurman(1963)의 연구에서는 DO농도가 4.0에서 7.0 mg/L으로 변할 때 질산화율은 변화가 없었으나, 1.0

mg/L에서는 이보다 높은 90%정도의 질산화율을 보였다. Negel과 Haworth(1969)는 DO농도가 1.0 mg/L에서 3.0 mg/L으로 높아지면 질산화율은 두배로 증가하는 것으로 보고하였다.

DO의 영향을 나타내는 데는 암모니아농도와 DO농도를 함수로 하는 double Monod kinetics 식이 일반적으로 이용되고 있다.

$$\mu_n = \frac{(\mu_{n,max})N}{K_n+N} \times \frac{DO}{K_o+DO} \quad (2.11)$$

IAWQPRC의 연구원들이 생물학적 공법의 질산화율 모델링에서 같은 식을 사용하고 있다. 이때 K_o 는 1.0 mg/L이다. Table 2.3에는 Stenstrom과 Poduska (1980)가 정리한 다른 K_o 값을 나타내고 있다.

Table 2.3 Reported half-saturation values describing effect of dissolved oxygen on nitrification rates

Organism	K_o , mg/L	Reference
	0.3	Loveless and Painter(1968)
<i>Nitrosomonas</i>	0.25	Peeter <i>et al</i> (1969)
	0.50	Laudelout <i>et al</i> (1974)
<i>Nitrobacter</i>	1.84	Peeters <i>et al</i> (1969)
	0.72	Laudelout <i>et al</i> (1976)
	0.43	Stankevich(1972)
Activated sludge	2.0	Nagel and Haworth(1969)

다) 온도

온도에 따른 질산화의 속도는 온도가 증가할수록 빨라지는 경향을 일반적으로 나타낸다. 많은 연구자들이 온도에 의한 $\mu_{n,max}$ 를 산정하기 위하여 실험을 수행하였고, 그 결과가 Table 2.4 에 제시되어 있다. 이 결과를 Fig. 2.2에 그래프로 나타내었으며, 그

범위가 매우 넓은 것은 다른 인자가 증식율에 영향을 미친다는 것을 보여주고 있다. 다른 인자들로서는 교반정도, 미생물의 플럭크기, pH, 용존산소의 농도 등이다. Downing 등(1964)에 의해 연구된 값들은 테임즈강에서 얻어진 순수 미생물을 이용하여 조사한 값들이다. 미국 EPA의 Nitrogen Control manual(1975)에서는 20℃의 비증식율은 0.3~0.5 d⁻¹의 범위로 제안하고 있다.

Table 2.4 Effect of temperature on nitrification maximum specific growth rate

Source	$\mu_{n,max}$ vs. Temperature. °C	$\mu_{n,max}$, d ⁻¹		
		10°C	20°C	30°C
Downing(1964a)	$(0.047)e^{(0.0986(1-15))}$	0.29	0.47	0.77
Downing(1964b)	$(0.18)e^{0.016(1-15)}$	0.10	0.18	0.32
Hanaki(1990b)	$(0.50)10^{(0.003(1-20))}$	0.23	0.34	0.50
Barnard(1975)	$0.33(1.127)^{(1-20)}$	0.10	0.18	0.37
Painter(1983)	$(0.18)e^{0.00729(1-15)}$	0.12	0.18	0.26
Beccari(1979)				0.27
Bidstrup(1988)				0.65
Hall(1980)				0.46
Lawrence(1976)				0.50

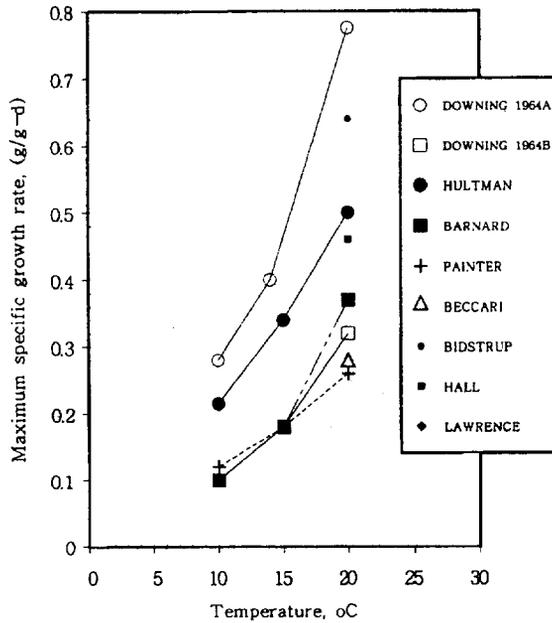


Fig. 2.2. Variation of nitrification maximum specific growth rate according to temperature(Metcalf and Eddy, 1991).

질산화미생물의 반포화 상수(K_n)는 일반적인 종속영양미생물의 반포화 상수보다 낮은 것으로 알려져 있다. Knowles 등(1965)은 온도와 K_n 의 관계식을 다음과 같이 제안하고 있다.

$$K_n = 10^{0.051T-1.148} \quad (2.12)$$

이 식을 이용하면 10°C, 15°C, 20°C에서의 K_n 은 0.23, 0.41, 0.74 mg/L라고 보고하였다. 질산화세균의 성장율은 8~30°C범위에서 온도에 의해 영향을 받는데 최적의 온도는 약 30°C로 보고되고 있다.

라) 질산화작용의 억제와 독성

질산화미생물은 탄소제기 종속영양 미생물에 비해 활성이 약하며, 특히 몇몇 중급

속 및 합성유기화합물질에 민감하다. 독성물질이 질산화미생물에 미치는 영향에 대한 평가는 특정독성물질이 존재하는 조건과 농도 및 미생물과의 접촉시간이 매우 중요하다. Table 2.5는 질산화를 방해하는 유기화합물의 종류와 농도이다.

가스상 암모니아(NH₃)와 비이온성 HNO₂는 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 대해 독성을 나타냈다. 아질산염 산화가 자유 암모니아농도 0.1~1.0 mg/L에서 방해를 받으며, 암모니아 산화는 자유암모니아 농도 5~20.0 mg/L에서 억제된다. 낮은 pH에서 암모니아의 아질산염으로의 산화는 아질산염의 질산염으로의 산화보다 더 많이 방해받는다.

Table 2.5 The main inhibition material for nitrification

Organic Compounds	Concentration (mg/L)
Acetone	2,000
Benzene	13
Chlorine	1
Thiourea	1

마) 유기물질과 질소 농도비

하수에 있어서 우리나라의 경우는 유기물에 비해 TN농도가 비교적 높아 COD/TN비를 낮게 하고 있어 질소 제거율이 외국의 경우보다 상당히 낮다. BOD₅/TKN비율이 증가함에 따라 질산화 세균은 감소한다. 탄소산화와 질산화 작용의 복합공정에서 이 비율은 5보다 큰 데 단계분리 질산화 공정에서는 3보다 작다(Metcalf and Eddy,1991).

(2) 생물학적 탈질

1) 생물학적 탈질의 원리

생물학적인 질산의 환원은 두 개의 모드를 가지는데, 동화는 세포합성을 위해 질산을 암모니아로 환원하는 것이며 DO와는 관련없이 일어나며 사용가능한 암모니아가 존재하지 않을 때 일어난다. 반면에 이화는 호흡의 전자 체인과 관련이 있으며, NO₃ → NO₂ → NO → N₂O → N₂의 순서를 따른다. 탈질과정은 산소가 없는 혐기성 조건에서 진행되며 유기물 혹은 유기전자공여체가 필요하다. 그러나, 용존산소가 존재할

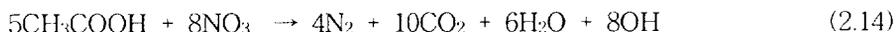
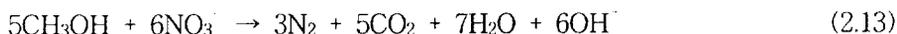
경우에는 박테리아가 이용하는 전자수용체는 에너지(APT) 생성이 높은 산소를 이용하게 되므로 탈질반응이 크게 저하된다.

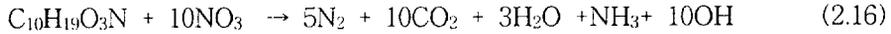
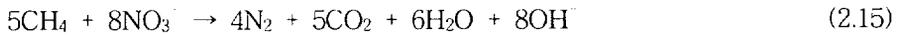
가) 미생물

탈질은 1800년대 토양에서 질소성분이 빠져나가는 것을 설명하기 위해 관심을 끌기 시작했다. 1976년에 Meusel은 토양과 수중에서 질산이 감소하는 것을 미생물 때문이라고 주장하였으며, 1882년에 Gayon과 Dupeit는 혐기성조건에서 가스가 발생하는 것을 설명하기 위해 탈질이라는 말을 쓰기 시작했다. 탈질에 관여하는 미생물은 많은 종이 있으나 fungi나 algae는 탈질능이 없다. 탈질은 종속영양이나 독립영양 미생물에 의해 일어날 수 있다. 종속영양 미생물로는 *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alicalingenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypobacterium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, *Vibrio* 등이 있으며, 이들 중 대부분은 질산 뿐 만 아니라 산소도 이용할 수 있으며, 질산과 산소가 없을 경우 발효를 일으킬 수 있다. 독립영양미생물은 탄소원으로 유기탄소 대신 이산화탄소나 중탄산염을 이용한다. *Paracoccus denitrifier*와 *Thiobacillus denitrificans*는 각각 수소와 황화물을 전자공여체로 이용한다. 유기 탄소원이 존재한다면 이들 둘은 종속 영양성으로 바뀔 수 있다. *Hyphomicrobium*은 특이한 구조와 복제 능력으로 유명하다. 이들은 수면 아래에 부착되어서 관형의 prosthesis를 뿜어 발아한다. 이들은 탄소원으로 탄산, 중탄산, 알콜을 이용한다.

나) 산화-환원 반응

탈질반응조의 설계에 관여하는 인자는 산화질소를 소모시키는데 필요한 기질의 양과 탈질율이다. 산화-환원 평가와 미생물 증식계수가 필요한 기질의 양을 결정하는데 필요하다. 폐수처리에 탈질을 위한 기질로 사용되는 물질의 산화-환원 반응을 다음과 같이 나타내었다.





위의 식은 증속영양 탈질과정이며, 단위 mg의 질산성 질소가 환원될 때 3.57 mg/L의 alkalinity가 생성된다. BOD/NO₃-N의 비는 4.0이며, 메탄올이 슬러지 생산량과 비용면에서 외부탄소원으로 가장 적합하다. 질산성 질소를 제거하기 위한 메탄올의 요구량은 다음과 같다.

$$M = 2.47(\text{N}_0) + 1.53\text{N}_i + 0.87\text{DO}_u \quad (2.17)$$

위 식을 이용하여 계산한 COD요구량은 3.71이며 Stensel 등(1973)은 실험실에서 3.45의 값을 얻었으며, 이것은 SRT에 영향을 받는 것으로 나타났다. Fig. 2.3에는 COD/N과 세포증식 계수와의 관계를 나타내었으며, 순 세포 생산은 유기물 종류와 SRT의 함수로 변한다. SRT가 길어지면 순 세포 생산은 감소하고 단위 질산성 질소를 환원하기 위하여 필요한 COD의 양도 감소한다. COD/N 비는 소모된 COD는 세포 합성과 에너지 생산에 사용되었다고 가정하며 다음 식에 의해 산정한다.

$$\text{COD} = \text{COD}_{\text{sy}} + \text{COD}_E \quad (2.18)$$

$$\text{COD}_E = 2.86\text{N}_E \quad (2.19)$$

$$\text{COD}_{\text{sy}} = 1.42m \quad (2.20)$$

순 증식계수 Y_n과 COD의 곱은 VSS생산량이며

$$m = Y_n\text{COD} \quad (2.21)$$

Y_n 은 합성계수와 내생호흡계수 SRT와의 함수이다.

$$Y_n = \frac{Y}{1+K_d SRT} \quad (2.22)$$

식 (2.18)과 식 (2.21)를 합하면

$$COD = 1.42(Y_n)COD + 2.86N_E \quad (2.23)$$

COD/N으로 에너지 생산을 위한 산화-환원 반응에 사용된 COD와 세포합성에 사용된 COD 양을 산출할 수 있다. VSS에 10%의 질소가 함유되어 있다고 가정하면 COD/N 비는 다음과 같다.

$$COD/N = COD/(N_E+N_{sy}) \quad (2.24)$$

$$COD/N = COD/(N_E+0.10Y_n COD) \quad (2.25)$$

식 (2.23)의 N_E 를 식 (2.25)에 대입하면 탈질에 필요한 COD/N비를 구할 수 있다.

$$\frac{COD}{N} = \frac{2.86}{-1.134Y_n} \quad (2.26)$$

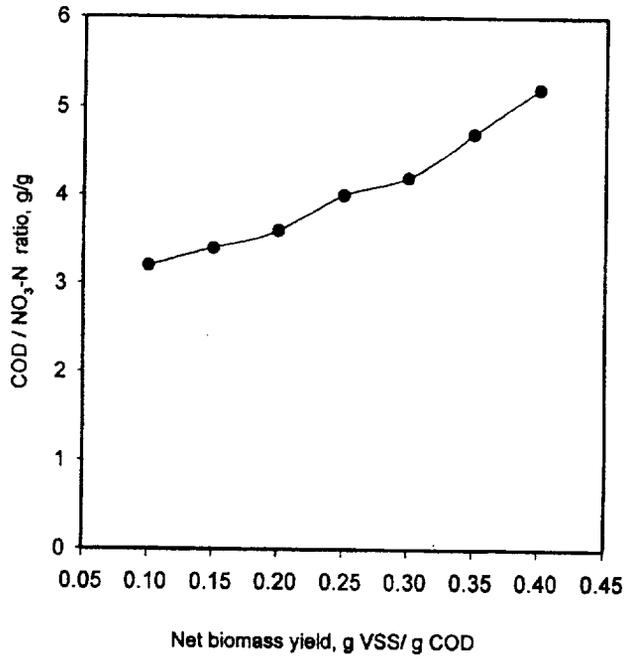


Fig. 2.3. Effect of net biomass yield on COD consumed for nitrate reduction
(Prakasam *et al.*, 1979).

다) 생물학적 탈질 동력학

간헐폭기법과 혐기조를 앞에 둔 시스템에서 메탄올을 주입하는 등의 방법도 가능하며 탈질에 대한 표현도 그에 따라 수정되어야 한다. 또한 탈질동력학은 다음과 같이 구분 할 수 있다.

- 혐기조가 호기조 앞에 위치하여 유입폐수가 탈질에 필요한 탄소원을 제공하는 시스템
- 호기조가 앞에 위치하여 박테리아의 내생호흡에 필요한 산소량은 질산으로 환원이 쓰이는 시스템
- 호기조와 침전조가 분리되어 메탄올이 박테리아 성장과 질산의 제거를 위해 주입되는 시스템

① 전탈질조의 동력학(Pre-anoxic denitrification kinetics)

기질의 소모율을 알기 위해 기질에 대한 물질수지를 먼저 세워야 하며 세포합성에 의한 질산성 질소의 환원율과 내생호흡을 결정하기 위해 질산성 질소의 환원과 사용된 기질의 관계를 이용 할 수 있다. 이 방법은 생물학적 처리에서 기질제거와 내생호흡을 함수로 하는 산소요구량을 구하는 방법과 유사하다. 식 (2.27)은 질산의 환원에 대한 식을 나타내고 있다.

$$R_{no} = AR_{su} + \frac{1.42}{2.86} K_d X(E_{DN}) \quad (2.27)$$

여기서 A의 값은 식(2.23)를 재정리하여 구할 수 있고 식(3.27)은 기질과 질산이 완전히 세포합성에만 사용되는 것을 나타내기 때문에 Y_N 대신 Y를 사용 할 수 있다.

$$A = \frac{1-1.42Y}{2.86} \quad (2.28)$$

첫 번째 anoxic조의 정상상태에서의 물질수지를 나타내면

$$Q = QS_0 + rQS_c + RQS_c - (Q + rQ + RQ)S_1 - R_{su}V \quad (2.29)$$

기질이용률 R_{su} 은 식 (2.23)의 R_{Xn} 과 다음의 관계가 있고

$$R_{su} = R_{Xn}/Y \quad (2.30)$$

$$R_{su} = \frac{\mu_m}{Y} \times (E_{DN}) \times \frac{S_1}{K_{S1} + S_1} \times \frac{K_o}{K_d + O_1} \times \frac{NO_1}{K_{NO_5} + NO_1} \quad (2.31)$$

식 (2.29)과 식 (2.31)는 S_1 과 R_{su} 를 구하기 위해 사용되고, 식 (2.27)를 이용하여 R_{no} 를 구할수 있다. R_{no} 은 2번째조로 유입되는 질산성 질소를 구하기 위한 1번째조의 정상상태 물질 수지에 사용할 수 있다.

$$O = RQNO + rQNO - (Q + rQ + RQ)NO_1 - R_{no}V \quad (2.32)$$

이 추론적인 모델의 정확성은 식의 여러 계수와 parameter의 값에 영향을 받으며 적정한 K_o , K_s 를 구할 수 있다. 질산환원의 반포화 상수(NO_5)는 0.5~1.0 mg/L였다. 미지의 상수는 E_{DN} 이며 μ_m , Y , K_s 등에 관한 자료가 충분하지 않다. McClintock 등 (1988)은 $Y=53\%$, $K_d=51\%$, μ_m 는 합성폐수를 처리 할 때 질산환원대 산소호흡의 값과 같다고 밝혔다.

다른 문제점은 발생하는 기질의 빠른 섭취(rapid uptake)와 저장(storage)의 영향이다. 세 가지의 상수를 모두 감안하는 것이 어렵기 때문에 비탈질율을 기술하기 위하여 경험적인 관계식이 식 (2.33)에 나타나 있다.

$$SDNR = R_{no}/X_H \quad (2.33)$$

$$SDNR = \frac{A(R_{su})}{X_H} + \frac{1.42K_dE_{DN}}{2.86} \quad (2.34)$$

$$SSUR = \frac{R_{su}}{X_H} = \frac{Q(S_o - S)}{V_{(XH)}} \cong E/M$$

$$SDNR = 0.03(E/M_A) + 0.029 \quad (2.35)$$

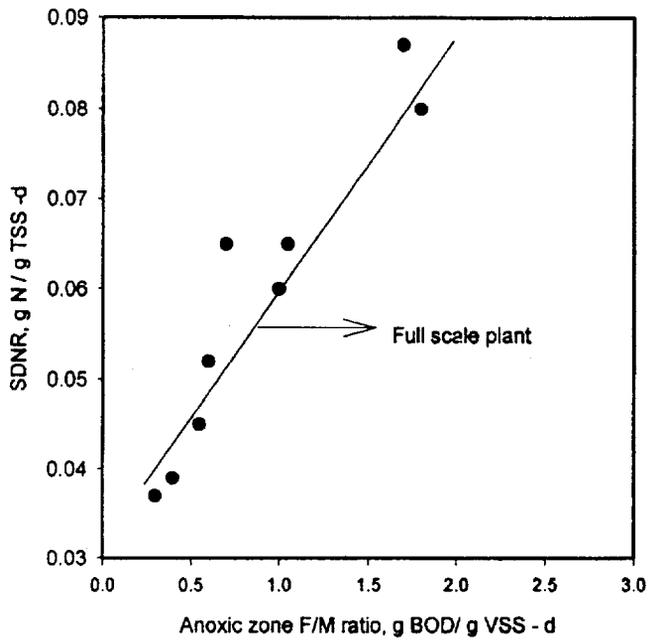


Fig. 2.4. Variation of specific denitrification rate according to anoxic F/M ratio (McClintock *et al.*, 1988).

Table 2.6 Denitrification rate of temperature coefficients for pre-anoxic zone (domestic wastewater carbon sources)

Value of temperature correction coefficient	Reference
1.10	Mulburger(1971)
1.06	Dawson and Murphy(1972)
1.09	Barnard(1973)
1.20	Barnard and Marais(1984)
1.07	Kaas and Anderson(1989)

② 후탈질율 - 내생호흡율

(Post anoxic denitrification rates-endogenous respiration)

질산화조 뒤에 탈질조가 오는 공법으로 질산화 이후에는 기질의 농도가 최소 수준으로 떨어지고 탈질율은 남은 기질과 내생호흡에 의해 용출되는 기질에 영향을 받는다. 미국 EPA에서 출판된 Nitrogen Control Manual(1993)에서는 내생 SDNR의 일반적인 범위는 0.015~0.06 g/g · d로 제안하였다. 실험실에서의 aerobic-anoxic 실험에서 SDNR은 SRT와 specific carbonaceous oxygen uptake rate(SCOUR)와 관계가 있다. 질산호흡에서의 산소이용율은 호기성조건에서의 산소호흡의 1/2정도의 해당한다. Whurman(1968)은 산소와 질산 내생호흡의 비슷한 관계를 밝혔다. 20℃에서의 SRT와 SDNR의 관계는 다음식으로 표현된다.

$$SDNR = 0.12(SRT)^{0.706} \quad (2.36)$$

온도보정상수(θ)는 1.02이며 식 (2.36)은 특정폐수조건에 의해 유도되었으며, SDNR은 폐수의 성상에 따라 변한다. 그러므로 SCOUR을 유도하기 위한 식으로부터 SDNR을 구하는 것이 더 적절하다.

$$SCOUR = \frac{A_n}{Y_{NT}} \times \frac{1}{SRT} \quad (2.37)$$

SDNR은 SCOUR로부터 유도된다.

$$SDNR = \frac{F}{2.86} \times \frac{A_n}{Y_N} \times \frac{1}{SRT} \quad (2.38)$$

A_n 과 Y_{NT} 은 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$A_n = 1.5 - 1.42Y + \frac{1.42K_dYSRT}{1 + K_dSRT} \quad (2.39)$$

$$Y_{NT} = \frac{Y}{1 + K_dSRT} + \frac{X_I}{S_o} \quad (2.40)$$

Table 2.7 Denitrification kinetic coefficient using methanol for organic substrate
(Whurman, 1968)

Parameter	20°C	10°C
Synthesis yield coefficient, $Y_{gVSS/g}$ COD used	0.18	0.17
Endogenous decay coefficient, $k_2, g/g \cdot d$	0.04	0.05
Maximum specific substrate utilization rate, $K_g \text{COD}/g \text{ VSS-d}$	10.3	3.1
Half-velocity coefficient, $K_s, mg/l$	9.1	12.6

2) 생물학적 탈질에 미치는 영향

가) pH의 영향

탈질이 진행되는 동안 alkalinity는 생성되고 pH가 서서히 올라가게 된다. 질산화 미생물과는 달리 질산화율에 대한 pH의 영향은 적은 것으로 보이며, 최적 pH는 7.0 정도이다. pH 6.0과 8.0에서의 탈질율은 pH 7.0에서의 50% 정도이다. pH를 7.0에서 4.0, 8.0에서 9.5로 변화시켰을 때 비례적으로 탈질률은 감소하고 중성에서 알칼리성의 pH 조건에서 N_2O 가 질소가스로의 전환이 잘되는 것으로 나타났다.

나) 산소의 영향

도시하수 처리에서 DO가 0.2 mg/L이상일 때 *Pseudomonas*의 탈질은 억제된다 (Skerman *et al.* 1957). 생물학적 탈질에서 DO농도문제는 액체의 DO농도가 실제 미생물 플럭의 DO농도를 나타내지 않는다는 것이다. DO가 0인 상태나 무산소 조건에 있는 미생물의 분율은 액체의 DO농도, 플럭의 크기 산소 호흡율에 영향을 주는 유기물이나 암모니아 부하에 의해 좌우된다. 4-channel 산화구에서는 0.3~0.8 mg/L, 활성 슬러지공법에서는 0.5 mg/L, batch test에서는 0.3~0.5 mg/L정도의 DO농도에서 탈질이 관찰되었다. DO는 탈질을 억제할 뿐 만 아니라 탈질율에도 영향을 끼친다. DO농도가 0.2 mg/L일 때 탈질율은 0일 때의 약 절반정도이며 해수의 영향에 있어서도 마찬가지이다. 2.0 mg/L까지 농도가 올라가면 탈질율은 10%정도 떨어진다. Batchelor (1982)는 DO가 탈질율을 억제하는 것을 감안하여 Multiple Monod Kinetic Model을

이용하였고, IAWPRC에서도 무산소조건에서의 미생물 증식을 산정하기 위한 모델에서도 이것을 이용하였다. Batchelor(1982)는 속도상수 K_0 를 0.25 mg/L로 IAWPRC에서는 0.10 mg/L로 하였다.

$$R_{xn} = \mu_m (E_{DN})(X_H) \times \frac{S}{K_s + S} \times \frac{K_0}{K_0 + O} \times \frac{NO}{NO_s + NO} \quad (2.41)$$

생물학적 질소제거공법의 대부분은 미생물을 호기조건과 무산소조건으로 번갈아 반응시킨다. 설계나 운전에서 있어서 가장 중요한 것은 탈질미생물의 질산 환원효소의 비활성화와 비활성화에 필요한 시간이다. 이에 대한 자료는 별로 없는 편이다. Nelson과 Knowles(1978)는 *Azospirillum*이 질소제거를 위한 시간은 2시간이상 필요하다고 밝힌 바 있으며, Payne(1981)과 Rayne(1969)은 호기성 조건에서 성장한 미생물이 무산소조건에서 최대활성을 가지기 위해서는 40분이 필요하다고 밝혔다. 모든 미생물이 호기호흡에서 질산환원호흡으로 바뀌지 않으며, 무산소 조건에서도 호기호흡의 능력을 갖고 있는 것으로 나타났다. 탈질효소가 생산되면 무산소 조건이 끝난 이후에도 그들의 기능을 어느정도 가지고 있다. NO는 DO의 영향을 막아주는 것으로 파악된다.

다) 유기물질

탈질화 세균은 탈질화 작용을 수행하기 위해 전자공여체를 가져야만 한다. 전자공여체로는 여러 가지 이용될 수 있는데 아세트산, 구연산, 메탄올같은 순수화합물, 미처리 생활하수, 식품산업폐기물(양조폐기물, 당밀)과 슬러지등이 포함된다. 선호하는 전자공여체는 약간 비싸지만 메탄올이 탈질을 일으키는 좋은 탄소원이 되며 약 60%의 메탄올 함유하는 biogas도 탈질화의 유일 탄소원으로 이용될 수 있다. 메탄올 이용 세균들이 메탄올로 사용되기 때문에 메탄이 탈질화의 탄소원이 이용될 수 있다는 것이 오래전부터 알려져 왔다(Harremoes and Christensen, 1971).

2.1.2 생물학적 인제거

(1) 생물학적인 제거의 기본개념

활성슬러지의 세포내 인은 1.5~2.0%로서 동화에 의한 인제거율은 도시하수의 경우 10~30%에 불과하다. 그러나, 인을 함유한 폐수의 혐기조건과 호기조건을 부여하면 인을 과잉 섭취하는 미생물이 선별되어 혐기조건에서는 슬러지내의 인을 용출시키고, 호기조건에서는 인을 과잉 섭취하게 된다. 이렇게 생성된 슬러지의 인 함유량은 3~8%까지 이르며, 이 제거율을 90% 이상까지 얻을수 있다. 활성슬러지의 인 과잉 축적 현상이 생물학적 기작에 기인하고 있다는 것을 최초로 밝힌 것은 Levin와 Shapiro(1965)에 의해서였다. Fuhs와 Chen (1975)은 *Acinetobacter*와 특히 Lwoffii 계통이 영양분으로서 acetate같은 단쇄지방산(short chain fatty acids, SCFAs)이 존재할 때, 세포내로 인을 과잉섭취하는 미생물임을 확인했다. Osborn와 Nicholls(1978)은 *Acinetobacter* 가 선택적으로 아세테이트를 세포내로 섭취하고 저장된 다중인산염을 에너지원으로 사용해서 phosphate를 액체상으로 방출하는데 Barnard에 의해 제안된 nitrate가 없는 혐기성 단계가 필요하다고 주장하였다. Fig. 2.5에서 보듯이, 섭취된 아세테이트는 세포내에 poly- β -hydroxybutyrate(PHB)의 형태로 저장되고 호기지역에

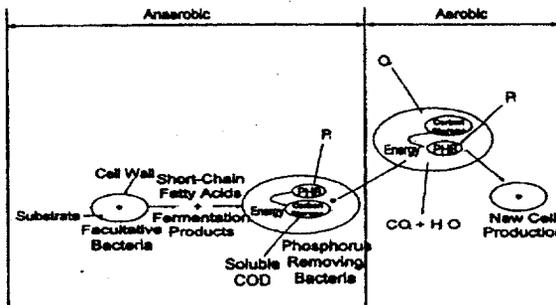


Fig. 2.5. Biochemical model of phosphorus and organic material under anaerobic and aerobic conditions(Grady *et al.*, 1999).

도달하면 PHB는 대사되어 orthophosphate를 섭취하기위한 에너지원으로 사용된다.

(2) 인 제거 모델

Comeau 등(1986)은 *Acinetobacter*에 의한 생물학적 인제거에 대한 종합적인 모델을 최초로 제안하였는데 혐기성 조건에서는 세포내 축적된 poly-P의 가수분해 결과 생성된 에너지를 공급받아 용액중 acetate와 H⁺과 함께 세포막을 통과하여 acetate는 acetyl-CoA로 전환되는 것으로 나타났다. 이 과정에서 미생물 체내의 금속이온과 ortho-P가 방출되며, acetyl-CoA는 TCA cycle에서 생성된 NADH를 공급받아 저장성 유기물인 PHB로 전환된다. 그리고 호기성 조건에서 저장된 PHB의 산화로 양성자 구동력을 갖게되고, 이러한 구동력이 용액중 양이온인 금속이온과 ortho-P의 세포내 섭취와 poly-P축적이 가능하게 된다는 것이다. 그 후 Comeau 모델은 Wentzel과 Mino에 의해 수정보완 되었다. Wentzel 모델(1992)은 ATP/ADP비와 NADH/NAD비가 poly-P와 PHB의 합성과 분해를 조절하며, 전자수용체의 결핍으로 인한 혐기조건에서 NADH/NAD비의 증가가 산화적 인산화 반응을 억제하여 ATP/ADP비의 감소를 초래한다고 하였다. 호기조건에서 PHB의 분해는 세포의 에너지를 공급하고, 그 결과 증가된 ATP/ADP비는 poly-P 합성에 이용된다.

Mino 모델(1987)은 혐기성상태에서 glycogen의 분해와 acetate가 PHB로 저장되면서 인을 방출하며, 이때 2 mol이 acetate로부터 1 mol의 인이 방출하게된다. 후속되는 호기성 상태에서 기작은 Wentzel의 모델에서와 비슷하지만 PHB로부터 탄수화물이 다시 생산되어야만 계속되는 다음 혐기성 단계에서 반응을 진행할 수 있다는 점이 다르다. Mino 모델은 *Acinetobacter*가 EMP 경로를 거칠 수 없다는 사실에도 불구하고 혐기성 상태에서 EMP 경로가 필요하게 되는 모순점이 있다. 따라서, 이러한 모순을 해결하기 위해 EMP 경로가 아닌 Enter-Doudorff(ED) 경로를 거친다는 가정하에 변형된 Mino 모델이 Mino와 Arun (1989)에 의해 제안되었다.

상기와 같이 인 제거의 경로에 대해서는 확실한 이론이 정립되지 못하고 여러 가지 이론이 대립되어 있는 실정이다. *Acinetobacter*가 중요한 역할을 하고, 혐기성 상태에서 유기물의 PHB로 저장과 poly-P가 ortho-P로 전환되어 방출되면, 후속되는 호기성 상태에서 축적된 유기물의 산화반응이 진행되면서 인을 과잉 섭취한다는 기본원리는 일치한다.

(3) 생물학적 인 제거에 미치는 영향인자

생물학적 인 제거에는 pH, 온도, 유입기질의 종류, SRT와 방해물질의 존재 등이 영향을 미친다. Levin과 Shapiro(1965)는 효과적인 인 방출과 섭취를 위한 pH는 7~8이라고 하였으며, Tracy와 Flammiano(1987)는 호기조건에서 인 섭취에 대한 미생물의 활동은 pH 6.5~7.0에서 거의 영향을 받지 않는다고 보고하였다. Groenetijn과 Deinema(1992)의 순수배양 실험결과 pH 7.5~8.0에서 효과적인 인 제거가 이루어졌으며, *Acinetobacter*의 최대 비성장율은 pH 7.0에서보다 pH 8.5에서 42%정도 상승하였다고 하였다.

이러한 결과를 종합해 볼 때, 효과적인 인 제거를 위한 적정 pH는 7~8이라는 사실을 알 수 있다. 생물학적 영양염 제거공정은 폐수의 특성에 크게 영향을 받으며 (Ekama *et al.*, 1983; Siebritz *et al.*, 1983; Ekama and Marais, 1984), 생물학적 분해 가능한 유기물의 존재가 필수적이다. Ekama와 Marais (1983)는 1 mg/L의 인이 제거되는데 50~59 mg/L의 COD가 소비된다고 하였으며, Randall (1992)등은 50 mg/L의 COD가 소비된다고 보고하였다. 혐기조건에서 이용되는 유기물의 종류에 따라 생물학적 인 제거 효율에 영향을 받는다. Abu-Ghararah와 Randall(1991)은 생물학적 인 제거에 acetate가 가장 효과적이라고 보고하였으며, Tam 등(1994)은 SBR 시스템에서 sodium acetate와 methanol 및 glucose가 인 제거에 미치는 영향을 조사한 결과 sodium acetate가 가장 높은 인 제거율을 나타내었다고 보고하였으며, Potgieter과 Evans(1993)는 acetate가 glucose보다 인 방출에 효과적이라고 하였는데, 이는 acetate는 전처리 없이도 세포에 의해 활용되는 반면, glucose는 세포에 활용되기 전에 이용 가능한 형태로 발효되어야함을 의미한다. 그리고, Randall 등(1992)은 SRT가 증가할수록 슬러지내 인 함량은 증가하나 인 제거량의 변화는 없다고 하였으며, Wentzel 등(1988)은 효과적인 인 제거를 위한 적절한 SRT는 4~6일이라고 하였다.

혐기조건에서 질산염 존재는 redox potential을 증가시키고, 혐기 stress를 감소시켜 인 방출을 저해하는 것으로 알려져 있다. 혐기조건인 1 g의 질산염은 인 제거에 필요한 유기물을 5 g정도 감소시키는 것으로 알려져 있다(Randall *et al.*, 1992). Wentzel 등(1986)과 Comeau 등(1986)은 혐기조건으로 유입된 질산염이 최종 전자수용체로 작용하여 발효반응을 제한하기 때문에 acetate와 같은 VFA 물질이 형성을 방해한다고 하였다.

2.2 생물학적 영양염류 제거공정

2.2.1 연속식에 의한 영양염류 제거 공정

(1) A²/O공정

A²/O공정(Hong *et al.*, 1981)은 A/O공정에 혐기성 반응조와 호기성 반응조사이에 무산소 반응조를 첨가하여 혐기성/무산소/호기성조건을 유지하면서 영양염을 제거하는 공정으로 Fig. 2.6에 나타내었다. 반응조내에 NO₃⁻-N는 인제거에 영향을 주기 때문에 호기성 반응조에서 질산화된 혼합액을 무산소 반응조로 내부 회송시켜 탈질화를 유도하고, NO₃⁻-N에 의한 영향을 최소화하여 인효율을 증가시키기 위한 방법이다. A²/O공정에서는 유입유량의 100~300%의 비율로 호기성 반응조에서 무산소 반응조로 혼합액을 재순환 시킨다. 그러나 A²/O공정은 무산소 반응조의 탈질반응에서 폐수중에 유기물이 전자공여체로서 쉽게 이용되지 못하기 때문에 무산소 반응조가 커지는 단점이 있다.

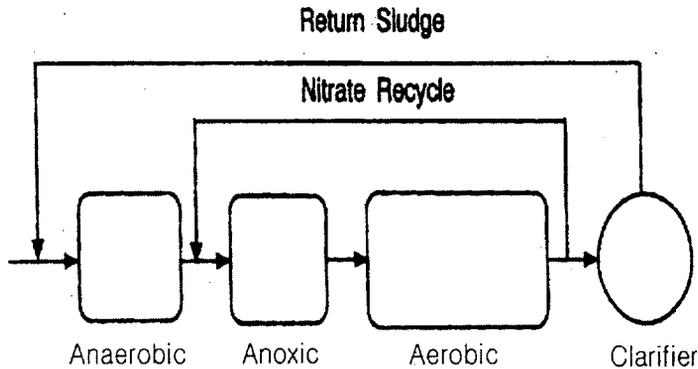


Fig. 2.6. Schematic diagram of A²/O process.

(2) 5단 Bardenpho공정

질소제거효율을 개선하기 위해 미생물의 내생호흡을 이용한 4단 Bardenpho공정 (Barnard, 1973)의 인의 동시제거를 위한 혐기성 반응조를 추가한 것이 5단 Bardenpho공정(Barnard, 1974a)으로 Fig. 2.7에 나타내었다. 첨가된 혐기성 반응조는 전형적인 발효반응을 촉진시키고 기질섭취/인 방출 공정을 촉진시킨다. 인의 섭취반응은 첫번째 호기성 방출조에서 일어나며 최종호기성 반응조에서는 2차 침전조에서 혐기성 상태가 되는 것을 방지하는 것과 탈질산화된 질소가스의 탈기가 목적이다. Burdick 등(1982)은 이 공정으로 93.4%의 인과 65%의 질소를 제거하였다고 보고하였다.

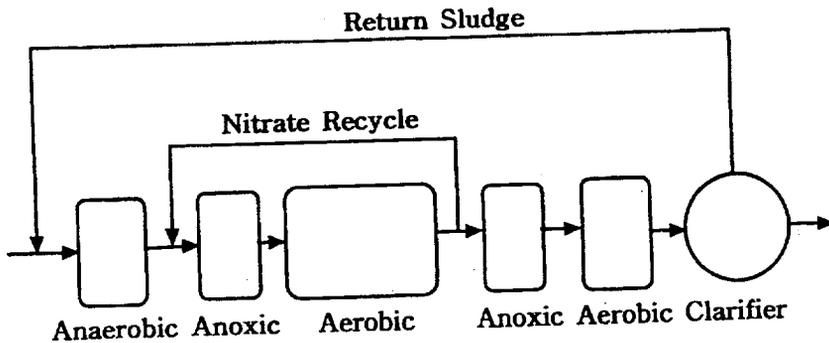


Fig. 2.7. Schematic diagram of five-stage Bardenpho process.

(3) UCT공정

UCT공정(Ekama *et al.*, 1984) 은 Fig. 2.8과 같이 혐기성/무산소/호기성반응조로 구성되어 있으며, 혐기성 반응조에서의 인과 관련된 반응을 최적화하기 위해 혐기성 반응조에서 NO_3^- -N의 부하량을 감소시키는 것이다. A^2/O 나 Bardenpho공정에서 반송 슬러지를 혐기성반응조로 유입시키는 것에 비해 UCT공정은 무산소반응조로 재순환

시키고, 2차 혼합액의 순환은 무산소 반응조에서 혐기성 반응조로 유입시킨다. 혐기성 반응조로 회송되는 혼합액중에 NO_3^- -N를 최소화 하기 위해 변형된 UCT공정이 도입되었다. 첫번째 무산소 반응조는 반응된 슬러지내의 NO_3^- -N만을 제거하고, 두번째 무산소반응조에서는 내부반송액의 탈질화가 일어나게 된다. 두번째 무산소 반응조에서의 재순환은 두 번째 무산소 반응조가 분리되어 있기때문에 과잉의 NO_3^- -N는 공정에 방해를 주지 않으면서 혐기성 반응조로 재순환되어진다.

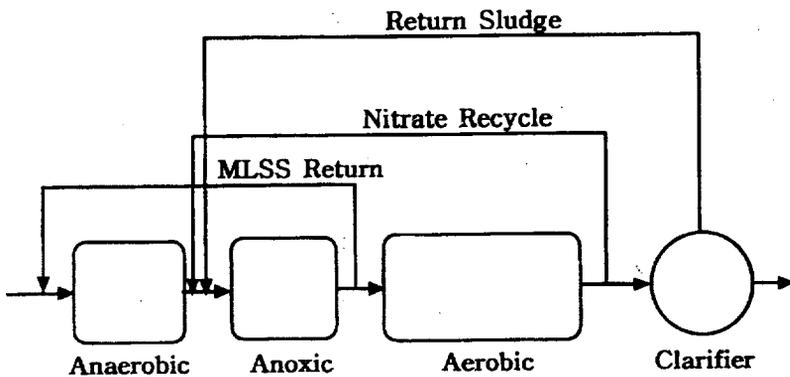


Fig. 2.8. Schematic diagram of UCT process.

(4) Bio-Denitro공정

이 공정은 Kruger사와 University of Denmark에 의해 개발되어 Kruger공법이라고도 부르며, 연속식 폐수처리공정이나 폐수의 유입과 산소공급을 주기적으로 제어하여 단기간동안 SBR형태로 운전되는 Biodenitro공정에다 앞에 혐기성 반응조를 두어 인 제거 특성을 향상시킨 Fig. 2.9에 나타난 Bardenpho공정은 상분리 산화구(phased isolation oxidation ditch)공정으로 매우 유동성 있는 생물학적 시스템이고, 내부순환 펌프가 필요하지 않다.(Bundgaard and Nielsen, 1989; Henze, 1991). 혐기조, 간헐폭기가 가능한 두 개의 폭기조, 침전조 및 반송슬러지 라인으로 구성되며 공법의 운전단계는 2개의 주단계(A,B)와 2개의 보조 단계(C_1, C_2)로 구성한다. 보통 주기는 주단계가

60~90분, 보조단계는 15~30분으로 운전된다. 주단계인 A단계에서 혐기조의 유출수를 포기조 1에 유입하면서 포기를 중단하고 혼합만을 해서 무산소상으로 운전하여 원 폐수의 기질에 의한 탈질이 일어나고, 다시 유출수는 포기조 2로 유입되어 질산화와 과잉 인축척 및 잔존 탄소원의 완전 산화가 일어나며, 탈질화와 질산화가 완료된다. 다시 혐기조의 유출수를 C단계로 유입하여 폭기를 중단한 상태에서 단계 A에서 질산화로 생성된 질산염을 혐기조에서 잔존되어 넘어오는 탄소를 활용하여 탈질한다. 보조단계인 단계 B, D는 2개 모두 호기상으로 유지하여 탈질 및 질산화 능력을 적절히 조절하는 공정이다. 이 공정은 유입부하 조건에 따라 운전조건을 쉽게 변경할 수 있는 장점이 있으나 공정을 전환하는 유로흐름의 변경과 폭기/비폭기 시점을 선택하는 기준을 찾기 어려워 현재 유럽에서 반응조내의 성분들을 직접적으로 온라인 모니터링하여 그 시점을 찾고 있다.

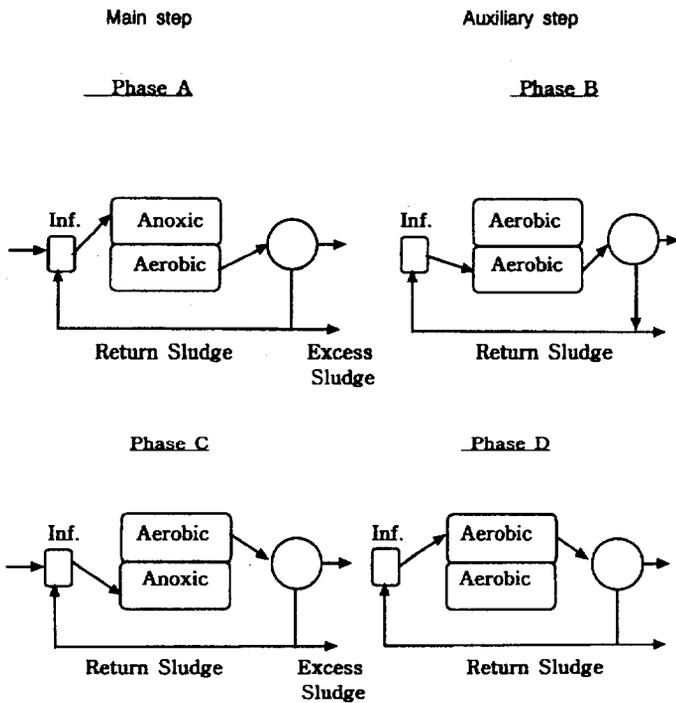


Fig. 2.9. Schematic diagram of bio-denitro process.

2.2.2 회분식에 의한 영양염류 제거공정

(1) SBR(sequencing batch reactor)

SBR은 1914년에 최초로 활성슬러지라는 용어를 사용한 Ardern과 Lockette등이 Fill and Draw방식으로 논하였던 방법으로 1970년대에 Irvine에 의해 Sequencing Batch Reactor로 명명하였다. SBR은 주변기기등 기술상의 문제로 인해 적용되지 못하다가 1970년대 후반부터 각종 밸브류, 전자계기, 유량계와 각종 공정제어기등의 기술개발과 많은 연구자들이 체계적인 연구와 경험 축적으로 SBR의 효용성을 재인식하게 되었으며(Irvine and Bush, 1979; Dennis and Irvine, 1979; Hoepker and Shroeder, 1979), 공정의 신뢰성과 강화된 유출수의 기준을 달성할 수 있을 뿐 만 아니라 낮은 초기 투자비와 운전비로 인하여 소규모 하·폐수처리에 널리 이용할 수 있는 이론적 근거를 마련하게 되었다. 그리고 1980년초 EPA는 Culver에서 현장규모의 SBR을 운전한 결과 SBR에 대한 관심을 제고 시켰을 뿐 만 아니라 도시하수 처리에 SBR을 도입하는 계기를 마련하였다(Irvine and Ketchum, 1982).

(2) SBR공정의 특성

SBR은 시간적 공정으로 운전방법이 회분식이며, 한 주기가 주입(fill), 반응(react), 침전(settle), 상등액 제거(draw) 그리고 휴지(idle)의 5단계로 구성되어 있다. 한 주기당 배분시간은 수리적 부하, 동력요구량에 따른 경제성, 제거대상 물질에 따른 처리정도에 따라 변경할 수 있어 운전의 유연성이 큰 공정이다(Irvine and Bush, 1979). 타 생물학적 처리시스템에 비해 SBR이 갖는 장점으로 폐수가 유입시 SBR의 균등조로 사용되어 BOD나 유량의 과부하시 충격을 줄여 유출수의 악화를 방지하고, 회분식처리로 인해 유출수 방류는 수질기준을 만족 할 때까지 유출을 조절할 수 있다. 또한 유입부하에 따라 수위조절과 반응시간의 조절이 가능하기 때문에 과폭기로 인한 에너지 손실을 최소화 할 수 있다. 또한, 수리적 과부하에도 MLSS유출이 없으며, 슬러지 반송이 필요치 않고, 침전이 이루어지는 동안 단회로 현상이 발생하지 않으며, 산소전달률을 극대화 및 슬러지 별킹을 방지할 수 있는 장점이 있다(Irvine and Ketchum, 1982). SBR 공법에서는 슬러지 침전 불량과 슬러지 별킹의 원인으로 알려진 사상균은 잘 발생하지 않는다고 알려져 있는데 그것은 SBR의 운전상태인 무산소-호기 시스템에서 사상균이 잘 발생하지 않기 때문이다. 그리고 Fig. 2.10와 같이 SBR공정의 반응

조건을 혐기/호기/무산소 조건으로 적절히 배분하여 운전할 경우 혐기조건에서 유기물 섭취와 인 방출이 일어나고, 호기조건에서는 섭취된 유기물의 산화와 인의 과잉섭취 및 질산화반응이 일어나며, 무산소 조건에서는 탈질산화 반응이 일어나 동일 반응기에서 유기물과 영양염류를 동시에 제거 할 수 있는 공정이다(Alleman and Irvine, 1980).

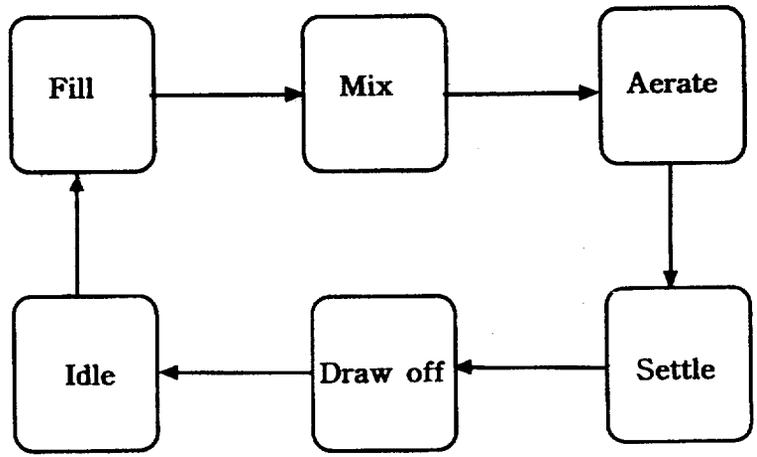


Fig. 2.10. Schematic diagram of SBR process.

2.3 외부탄소원 동향연구

2.3.1 순수외부탄소원

(1) Methanol

외부탄소원으로서 메탄올을 가지는 장점은 다른 상업적 물질에 비해 상대적으로 낮은 비용과 낮은 슬러지 발생량에 있다. C-1(탄소원자 1개)물질인 메탄올은 모든 미생물이 활용 가능한 기질이며 특히 무산소 조건에서 탈질 박테리아 한 종류인 *Hyphomicrobium* 종이 가장 잘 이용하는 기질이다(Schlegel, 1992).

Purtschert 등(1996)은 COD/N비가 낮은 도시하수의 영양소 제거에 있어 더 나은 질소제거율을 얻기 위해 메탄올을 외부탄소원으로 주입하였다. 이 결과 탈질율은 35%에서 55%로 증가되었으며, 총질소 제거율은 52%에서 72%로 증가하였다. Sara Hallin 등(1996)은 메탄올과 아세테이트를 외부탄소원으로 하여 탈질 박테리아의 순율을 비교 한 결과 각각 25와 50 mgN/gVSS·hr의 탈질율을 얻었다. 그러나, 이 등(2001)은 메탄올 주입시와 비주입시의 탈질반응 속도가 각각 146과 3.87 mgN/gVSS·d으로 큰 차이를 보였으며, 메탄올 주입으로 인해 0.18~0.29 gVSS/gCH₃OH의 슬러지가 추가로 증가되어 발생하였으며, 이에 따른 잉여슬러지의 인출이 적절히 일어나지 못해 침전효율이 저하되었다고 하였다.

(2) Ethanol

Magnus 등(1994)에 따르면 에탄올은 메탄올보다도 탈질속도가 2~3배 더 빠르다고 하였고, Anette 등(1998)에 따르면 충진층 생물막 반응기에서 에탄올과 아세테이트 그리고 가수분해물질(hydrolysate)를 탈질에 있어 외부탄소원으로 이용한 결과, 에탄올 적용조건에서 최대 탈질율 2.5 kgNO₃⁻-N/m³·d를 얻었으며, 이때 요구되는 C/N비는 4.5 gCOD/gNO₃⁻-N였다. 외부탄소원으로 메탄올, 에탄올 그리고 아세테이트를 이용하고 질산염 부하를 0.24~1.30 kg NO₃⁻-N/m³·d로 하여 부하율에 따른 생물학적 탈질의 영향에 대해 운전한 결과 에탄올이 가장 우수한 결과를 나타냈다.

(3) Acetate

아세테이트로 메탄올, 에탄올과 마찬가지로 외부탄소원으로서는 적합한 조건을 가지고 있다. Anette 등(1998)은 충전층 생물막 반응기의 탈질공정에서 아세테이트를 외부탄소원으로 적용하여 최대탈질을 $2.0 \text{ kgNO}_3^- \text{-N/m}^3 \cdot \text{d}$ 미만의 결과를 얻었다.

Lee 등(1996)은 생물학적 탈질에 있어 탄소원의 종류에 따른 영향을 실험하였다. 탄소원으로 아세트산(acetic acid), 천연시럽(crude syrup), 가수분해된 전분(hydrolyzed starch) 그리고 효모정제액(yeast extract)을 첨가한 메탄올과 첨가하지않은 메탄올을 이용한 결과, 탄소원이 탈질율(denitrification rate), 탈질 수율(denitrification yield), 슬러지 수율(sludge yield) 그리고 미생물의 종 구성에 중대한 영향을 끼친다는 사실과 사용한 탄소원중 메탄올과 아세트산의 경우, 특히 아세트산의 경우에 더 높은 탈질 수율과 낮은 슬러지수율을 보임을 알 수 있다.

(4) Glucose

글루코오스 6탄당(탄소원자 6개)이지만 해당과정(glycolysis)과 피루베이트의 아실화반응(pyruvate acylation)을 거쳐 acetyl CoA로 분해됨으로서 미생물이 이용하기에 적합한 형태로 전환된다. 따라서, 글루코오스도 기질 특성에 있어 외부탄소원으로 적합한 조건을 가지고 있다.

Akunna 등(1993)은 글루코오스, 글리세롤, 아세트산, 유산 그리고 메탄올을 외부탄소원으로 이용하여 질산염(nitrate)과 아질산염(nitrite)의 제거에 관한 연구를 수행하여 Table 2.8 에 나타낸 비탈질율의 결과를 얻었다. 그러나, 각각의 탄소원 이용에 따른 질산염과 아질산염의 제거 경로가 다양하게 나타나고 있는 데 글루코오스의 경우 질소(N_2)가스로의 탈질에 의한 제거율은 낮으며 암모니아 탈기에 의한 부분이 큰 것으로 나타났다. 이는 글루코오스 산화로 인해 반응조내에 pH가 낮아지기 때문이라고 하였다.

Table 2.8 Removal rate of nitrate and nitrite on carbon sources

Carbon sources	NO _x -N form	NO _x -N	
		mean removal rate (mgN/gVSS · hr)	main removal step
Glucose	NO ₃ ⁻ -N	2.7	low denitrification and high ammonia stripping
	NO ₂ ⁻ -N	5.9	low denitrification and high ammonia stripping
Glycerol	NO ₃ ⁻ -N	7.4	denitrification and high ammonia stripping
	NO ₂ ⁻ -N	10.1	denitrification and high ammonia stripping
Acetic acid	NO ₃ ⁻ -N	27.8	denitrification
	NO ₂ ⁻ -N	23.8	denitrification
Lactic acid	NO ₃ ⁻ -N	27.8	denitrification
	NO ₂ ⁻ -N	23.8	denitrification

2.3.2 대체 외부탄소원

(1) 음식물 쓰레기(Food waste)

Table 2.9은 국내에서 발생하는 음식물 쓰레기의 물리/화학특성을 나타낸 것으로, 화학적성분은 퇴비 가능성에 대해, 그리고 발열량은 소각 가능성을 판단하는 지표이다. 소각처리시 음식물 쓰레기의 높은 수분함량으로 인해 저위발열량이 617~1,136 kcal/kg에 지나지 않아 과도한 보조 연료비를 요구하게 되며 퇴비화의 경우, 음식물쓰레기의 C/N비와 함수율이 각각 11%과 80% 전후이므로 최적C/N비 20~40과 함수율 60%에 맞추기 위해서는 추가탄소원과 수분 조정제의 투입이 요구된다. 또한 음식물쓰레기발효에 얻어진 성분은 butyric acid, valeric acid, acetic acid 및 propionic acid 등이 있으며 이들 또한 탈질율이 뛰어난 것으로 알려져 있다(이, 2001b).

Table 2.9 The property of food waste

Item	range		
physical composition	pH	4.7~6.0	
	density(kg/L)	apparent density	0.50~0.87
		real density	1.02
	moisture	65.3~89.7	
	composition (%)	Inflammable material	10.3~26.9
ash		0.2~9.8	
chemical composition(%)	C	37~54	
	H	4.9~8.1	
	O	12.3~40.9	
	N	3~5	
	S	0.2~0.6	
	Chloride ion	0.7~3.3	
low heat value(kcal/kg)	617~1,136		
gas production(m ³ CH ₄ /kgVS)	0.27~0.57		

(2) 하수슬러지(Sewage sludge)

하수슬러지는 일반적으로 고율혐기성 소화조를 통해 안정화시켜 소각이나 매립 등의 방법에 의해 처리되어 왔다. 그러나, 최근들어 하수슬러지내에 존재하는 고농도의 유기물을 재활용하기 위한 여러가지 시도등이 행하여지고 있다, 그러한 시도들 중에는 고온가수분해나 혐기성 산발효를 통해 하수슬러지내의 유기물질을 휘발성 지방산을 포함하는 유기산 형태로 전환시켜 탈질공정의 외부탄소원으로 이용하는 방법도 있다(Anette, 1998; John *et al.*, 1996).

John 등(1996)은 하수슬러지를 고온가수분해(180℃에서 30분, thermal hydrolysis)시켜 28%를 SCOD수율(생물학적 가수분해의 전형적인 COD 수율은 11% 내외)을 얻었으며 가수분해물질(hydrolysate)을 후탈질공정에 적용, 유입COD의 2/3가 탄소원으로 이용되고 최대 탈질을 15.9 mgNO₃⁻-N/gVS · hr을 보였다고 하였다. Table 2.10 은 고온가수분해 결과에 대해서 보여주고 있다.

Table 2.10 Component of thermal hydrolysate in the sewage sludge
(John B. *et al.* 1996)

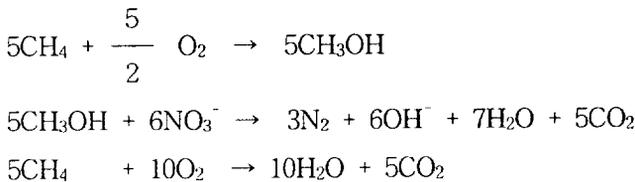
Component	Volatile fatty acids	Proteins	Carbo-hydrate	Unknown	Total
% COD	20~40	30~60	10~25	10~20	100

Jowitt 등(1999)은 생물학적 영양소제거의 탄소원이 될 수 있는 고온호기성소화(TAD) 상징액에 축적된 휘발성 지방산(VFAs)을 탈질과 인 방출을 위한 탄소원으로 주입한 batch규모의 테스트를 수행하여 휘발성 지방산(VFAs)의 고갈이후에도 탈질반응이 일어남을 관찰하여 상징액내에 휘발성 지방산(VFAs) 이외의 탄소원도 탈질에 충분히 이용된다고 하였다. 그러나, 상징액내의 암모니아는 질산화공정에서 질산화되어 탈질공정의 부하를 증가시키는 역할을 하였다.

남 등(2000)은 발효조의 상징액이나 acetic acid를 외부탄소원으로 적용할 경우 혐기조로 유입되는 질산성질소의 양을 감소시킬수 있었을 뿐만 아니라, 처리수의 유기물, 질소 및 인의 농도를 낮출수 있었다고 하였다.

(3) 바이오가스(Biogas)

메탄가스를 외부탄소원으로 이용하는데 있어, 반응기작(Thalasso *et al.*, 1997)은 *methanotrophic* 박테리아에 의한 메탄산화로 다음과 같다.



메탄가스를 탄소원으로 이용하는 주요 미생물은 다음과 같다.

- *Alcaligenes* sp., *Achromobacter* sp., *Pseudomonas* sp. *Bacillus* sp. :
Davies(1973)
- *M. formicicum*, *M. arbophilicum*, *Methanobacterium* strain AZ :
Zehnder *et al.*(1979)

Werner과 Kayser(1991)는 약 60%가 메탄가스인 biogas를 사용하여 활성슬러지, 살수여상 및 부유상반응에서 탈질을 수행했으며, 실험결과 biogas를 탄소원으로 이용할 경우 위생매립장 침출수의 탈질이 가능함을 밝혔다. 처리방법에 따른 탈질율을 비교해보면 활성슬러지도 60 mgNO₃⁻-N/L · d, 살수여상 150 mg NO₃⁻-N/L · d, 유동상 반응조 550 mgNO₃⁻-N/L · d의 결과를 얻었다. 또한 액상매질(liquid medium)에서의 높은 산소농도와 포기가스의 낮은 산소농도는 탈질을 방해한다는 것을 실험으로 밝혔다.

Rajapaks 등(1999)은 천연가스(95% 메탄)를 사용하는 부착성장 반응기에서 생물학적 탈질을 연구하였는데, 메탄올과 비교해 볼 때 메탄의 성능은 매우 낫다는 결과를 얻었다. 그러나 biogas를 이용한 탈질은 다음과 같은 장점을 가진다. 대체 외부탄소원으로 biogas를 이용할 경우의 장점은 자연적이고, 풍부하며, 매립장 및 많은 폐수처리장의 슬러지 소화 시 생산되는 화합물로 값이 싸고, 독성이 없으며, 혐기성 처리조에서 생산되는 biogas의 60~90%를 차지한다. 따라서 biogas는 안정적이지 않지만, 탈질을 위한 값싼 탄소원으로 사용이 가능하므로 생물학적 탈질을 위한 효과적인 대체 물질로 사용될 수 있다.

이에 반해 단점은 상대적으로 낮은 탈질율과 고농도 메탄(대기중 15%이상 폭발)의 폭발성으로 취급시 심각한 안정성의 문제를 가진다는 것이다. 그리고 pilot-plant 규모나 현장규모의 적용사례가 없다는 것도 단점이라고 할 수 있다.

(4) 분뇨(Night soil)

유럽이나 미주의 경우, 생분뇨를 하수관거를 통해 방류하여 하수처리장에서 처리하거나 정화조를 설치하여 일정기간 단위로 정화조 폐액(septage)을 수거하여 처리하

로 분뇨처리장을 설치하는 경우는 드물다. Kwon 등 (1996)에 의하면, 우리나라의 경우는 발생량 45,000 m³/d 중 약 73%인 33,000 m³/d가 정화조를 통해 처리되며 나머지 약 12,000 m³/d가 생분뇨 상태로 회수되어 처리되고 있다. 또한, 현재 우리나라의 분뇨처리장으로 유입되는 분뇨 성상 중 95%정도가 정화조 폐액으로 이루어져 있으며, Table 2.11에서 보여주듯이 정화조 폐액내에는 장기간에 의한 발효로 인해 휘발성 지방산(volatile fatty acids, VFAs)의 농도가 상당히 높음을 알 수 있다. 이 자료는 우리나라 분뇨에 비해 BOD농도가 낮은 일본 분뇨의 정화조 폐액 성상을 보여주는 것으로 우리나라 정화조 폐액의 휘발성 지방산 농도가 더 높을 수 있음을 말해준다.

Table 2.11 Concentration of volatile fatty acids in the night soil in Japan

(Iwai, 1964)

VFAs	acetic acid	propionic acid	butyric acid	formic acid
Concentration (mg/L)	3,668	929.8	329.6	99.5

남 등(1999)은 유기물 농도가 낮은 하수처리에서 산발효 상정액을 외부탄소원으로 적용 할 수 있는 가능성에 대해 시험하였다. 발효에 사용한 폐기물은 분뇨의 폐활성 슬러지였으며, 각각 A²/O와 MUCT 공정에 유사한 실험실 규모의 생물학적 영양소 시스템들을 이용하여 실험한 결과, 외부탄소원 주입없이는 완전히 영양소 제거가 일어나지 않음을 관찰하였다. 외부탄소원으로 발효 상정액과 아세트산을 주입한 경우, 유기물 농도, 인 농도, 질산염농도에 있어 모든 유출수질을 향상시켰다. MUCT공정에서는 400%의 내부반송비에서 외부탄소원으로서 발효 상정액과 아세트산은 각각 유입 유량의 0.57%와 0.0055%가 필요하였다.

(5) 기 타

1) 도시고형폐기물(Organic fraction of municipal solid wastes)

도시고형폐기물중의 유기성폐기물은 종종 혐기성 소화에 의해 처리된다(Plaza *et al.*, 1996).이 경우 혐기성 소화단계 중 산발효 단계만을 분리하여 고온 가수분해시키면 아

세트산을 포함한 휘발성 지방산과 용존성 고형물이 생성(Anette, 1998)되므로 생물학적 탈질공정의 외부탄소원으로 이용 될 수 있다.

2) 제과/제당/유가공 공장폐수

일반적으로 제과/제당 공정에서 발생하는 폐수는 탄수화물을 주원료로 사용하므로 단백질이나 총질소의 함량이 낮아 유기물의 농도만 충분하다면 대체 외부 탄소원으로 사용이 가능하다. Zayed 등(1998)은 탈질에 의해 유가공폐수의 유기물질을 제거 할 목적으로 연구를 수행하였다. 250 mg/L의 질산염과 1.5 g/L의 유장분말(whey powder)을 함유한 합성폐수를 이용하여 탈질실험을 수행한 결과 완전 탈질이 이루어 졌으며, 이때 유장분말에 의한 COD의 90~93%가 제거되었다. 이를 통해 합성폐수의 COD/NO₃-N 비 6:1조건에서 유기성분이 완전탈질을 위한 공여체로 적용하였으므로 추가적인 외부탄소원의 공급은 필요가 없다고 하였다.

3) 육류가공폐수(Meat processing wastewater)

일반적으로 육류가공폐수의 유기물은 대부분 혈액에 의한 것으로 쉽게 생분해 가능한 유기물의 농도가 낮으며 질소의 농도가 높은 것으로 알려져 있다. Paul 등(2000)은 질소농도가 높은 육류 가공공정에서 발생하는 폐수의 탈질에 대한 연구를 수행하였다. 이때 탈질에 필요한 외부탄소원으로는 3가지의 육류가공폐수(rendering stickwater, paunch liquor, slaughterfloor effluent)와 1%로 희석한 혈액을 사용하였다.

4) Oil mill wastes

Tosonis (1997)는 도시하수 처리에 있어, 탄소원으로 olive oil mill 폐수를 이용하여 변형 5단 Bardenpho system의 후탈질공정에 적용하였는데, olive oil mill 폐수를 주입하지 않은 하수의 유기물 농도는 soluble COD 20.9 mg/L였고 주입한 폐수의 농도 범위는 30.6~44.2 mg/L였으며, 이때 20mg/L로 유입된 암모니아성 질소는 유출수 3 mg/L이하를 유지하였다. soluble COD로 반응조에 유입된 olive oil mill 폐수량의 4.6~5.4 mg/mg NO₃-N removed 였다. olive oil mill 폐수는 인제거에도 효과가 있는 것으로 나타났다.

5) 수크로오스(Sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$)

수크로오스는 2당류의 하나로 설탕효소등에 의해 쉽게 가수분해되어 D-글루코오스와 D-프럭토오스를 만들어 환원성을 나타내며 식물계(사탕무, 사탕수수, 사탕감자, 사탕 단풍나무등)에 널리 존재하는 물질이다.

6) 셀룰로오스(Cellulose)

Cellulose로 이루어진 고분자물질들을 분해 할 수 있는 미생물들도 자연계에 넓게 분포하므로 탈질공정의 외부탄소원으로 이용이 가능하다고 할 수 있다.

2.4 자동제어공정

전통적인 공정제어는 수학적 model의 개념을 이용하는데 생물학적 폐수처리와 같은 매우 비선형적이고 복잡한 system의 경우, 모델링은 시간이 많이 소요되며, 가끔 불가능한 경우도 있다. 그러나, 최근 연구자들은 Fuzzy System (FS), Artificial Neural Networks(ANN)등과 같은 Computational Intelligence (CI)를 이용하였는데, 비선형적이고 복잡한 system의 유입, 유출간의 상관관계를 나타낼 수 있는 것을 증명하였고 폐수처리의 모델링과 추계에 적용되어 왔다(Yu *et al.*, 1996).

FS는 공정에 관한 자료가 적은 경우에 적합하다. 이것은 설계에 많은 시간이 소비되고 자세하고 공정정보를 요구하는 수학적 공정 설명이 아닌 경험적이거나 숙련자의 지식을 근거로 하며, 비교적 빨리 설계할 수 있다.

ANN는 공정에 대한 이해가 부족한 경우에 이용된다. 문제 해결에는 비교적 접근을 따르는데 복잡한 공정의 신뢰 할 수 있는 설명과 예측이 가능하다.

Hybrid Systems(HS)는 FS와 ANN의 장점을 조합한 것이다. 그러나 FS, ANN과 HS와 같은 CI는 매우 복잡하고 전문적인 것으로 일반적 적용이 어려우며, 다양한 환경조건과 운전상태 아래서 유출수질을 보장하는 안정적인 제어는 계속된 모델의 변화와 수정을 통하여 가능하다.

효과적인 공정제어를 위해 다음의 요인이 고려되어야 한다. 즉,

- 처리시스템은 간단해야 한다.
- 전기에너지의 사용의 최소화해야 한다.
- 시스템은 저렴하지만, 신뢰성이 있어야 한다
- 처리장 제어 시스템은 자동적으로 운전 가능해야 한다.
- 시스템은 기본적으로 원격제어가 가능해야 한다.
- 처리용량은 최대화되어야 한다.
- 시스템은 부하의 계절적 시간적 변동에 대처할 수 있어야 한다.
- 유입수 특성에 관계없이 높은 처리효율을 나타낼 것 등이다.

2.4.1 공정제어 인자

위의 조건을 만족시키기 위해서는 간단하고 쉽게 공정의 상태를 실시간으로 파악할 수 있고, 또 그를 근거로 하여 실시간으로 제어 할 수 있어야 한다. 생물학적 처리

공정에서 공정의 상태를 실시간으로 나타낼 수 있는 것으로는 DO, pH, ORP 등이 있으며, 최근 이들을 이용한 공정제어 및 자동화가 활발히 연구되고 있다. 이들을 이용한 운전 상태 감시 및 제어 기법은 몇 개의 분야로 구분 할 수 있다.

- 폭기조내 DO를 일정하게 유지하여 부하율 변동에 따라 폭기량을 조절하는 방법
- 활성슬러지의 호흡율을 연속적으로 측정하여 부하율과 폭기량을 조절하는 방법
- 산화환원 전위차(ORP)를 측정하여 폭기시간을 제어하는 방법

연구의 대상인 SBR에서는 주로 ORP를 이용한 공정제어가 실시되고 있다.

(1) DO 값을 이용한 공정제어

생물학적 처리에서 산소공급은 필수적이며, 산소공급의 제어의 수단으로 용존산소 측정은 자연스럽게 선택되었으며, DO의 전기화학적 측정이 신뢰성으로 산소주입 제어에 그 이용이 더욱 발전하였다(Charpentier, 1986). Thorubers (1988)은 DO곡선에 breakpoint가 나타나는 것을 통해 질산화 공정 말기에 DO 소비율이 감소하는 것으로 알았다. Ip 등(1987)은 DO time profile에서 DO breakpoint를 blower의 운전명령에 적용하였다.

그러나, 비록 DO는 전기화학적 측정이 신뢰성이 있다하더라도, DO를 기본으로 하는 호기성 공정제어는 쉬운 것이 아니다. 폭기조의 sensor의 위치설정은 오랜시간이 필요하고, 실수하기 쉽고, 항상 성공적이지 않았다. 유출수질을 비교해보면, 처리장의 상태와 sensor의 위치에 따라 DO값은 차이가 심하다. 특히 저부하 활성오니처리장에서 유지되는 DO 농도는 거의 0에 가깝거나 0 인데, 즉, oxymeter의 측정값 범위는 신뢰도가 떨어진다. 또한, 질소와 인제거 강화의 필요성은 완전히 용존산소가 없는 anoxic과 anaerobic 상태의 유지가 필요한데 이 경우 DO농도의 측정은 신뢰도가 낮다(Charpentic *et al.*, 1998).

(2) pH값을 이용한 공정제어

pH curve에서 control point 즉, ammonia valley와 apex 등의 point가 질산화와 탈질에 직접적으로 관련되어 있고 ORP연구결과와도 비슷할 것으로 알려져있다. 비록 pH와 ORP가 real-time control parameter로 이용될 수 있다하더라도 pH는 ORP에 비해 더 많은 장점을 가지고 있다고 말하고 있다. 이를 근거로 real-time control

strategy가 개발되고 있다(Ibrahim *et al.*, 1994). 그러나 pH 변화폭이 너무 작고 수중 알칼리도 영향에 민감하기 때문에 적극적으로는 사용되지 않고 있다.

(3) ORP 값을 이용한 공정제어

ORP는 어떤 용액의 산화력 또는 환원력의 강도를 아는 척도로써 전자 교환이 따르는 모든 화학반응은 산화환원반응이며 산화-환원력의 강도는 ORP를 측정하므로 알 수 있다. 생물학적 폐수처리공정에서 근본적 의미의 유기물 산화는 단순한 산소의 전달이 아니라, 유기물이 전자를 1개 이상 잃어버렸을 때 발생하는 현상이다. 따라서 유기물이 포함된 폐수의 산화환원능은 전위차(ORP)로 측정할 수 있다. 그러나, 1940년대에 황성슬러지 공정에 소개된 ORP는 측정하기 어렵고 일관성 있는 해석이 불가능하며 이론적으로 복잡한 생물학적 동적 시스템에 부적합하여 별로 활용되지 못한(Morris and Stumn, 1967) 반면, DO는 전기화학적 측정신뢰도가 강화되어 생물학적 처리의 제어에 그이용이 더욱 발전되었다 (Yu *et al.*, 1996).

그러나 ORP 측정의 신뢰도가 점차 개선되어 왔으며, 70년대 이후 몇몇 연구자(Bejoui, 1977, Bebin *et al.*, 1971)는 ORP 값을 다양한 nitrogen cycle, 특히 질산화-탈질반응과 연관시키는 등 그 적용된 예가 보고되기 시작하였다.

80년대에 ORP에 대한 활발한 연구가 시작되었다. 이 시기는 주로 ORP의 특성(영양소 제거와 곡선과의 관계)에 관한 연구가 주를 이루고 있다. ORP는 매우 예민하여 반응조에서 직접 on-line장치로 측정하여 DO, 유기물, 미생물 활성, 독성물질량등을 잘 반영하며 또한 과부하, 저부하, 과폭기, 저폭기등의 운전상태를 나타낼 수 있다고 보고하였고(Burbank, 1981), Koch and Oldham (1985)은 상세한 문헌조사와 함께 ORP의 공정적용 가능성을 역설 하였다. 생물학적 영양물질 제거 공정의 공정 조절과 감시를 위해 ORP가 적용되었는데, Watanabe 등(1985)은 ORP는 성공적으로 공정조절과 감시하는 변수로 이용될수 있음을 보였고 많은 연구에서 ORP는 영양물질제거, 에너지 비용, 외부탄소원 부하율의 최적화를 위해 사용되었다(Watanabe *et al.*, 1985.). ORP측정은 질산화-탈질현상의 monitor에 추천되고(Heduit *et al.*, 1987), 혐기단계에서 인방출 monitor에도 추천되었다(Koch and Oldham, 1984). Charpentier 등(1987)은 ORP가 무산소 상태에서 이루어지는 탈질, 인 방출, 발효(혐기성 산화)공정의 상태를 나타낼 수 있으며 ORP의 적용범위를 설정하여 공정제어인자로의 활용 가능성을 제시

하였다.

Charpentier 등(1987)은 ORP control이 탄소와 질소제거 효율을 보일 뿐 아니라 에너지도 20% 절감되며, anoxic과 anaerobic상태에서 낮은 DO농도의 측정은 신뢰도가 낮지만 ORP monitoring을 그러한 상황에서도 공정조절을 할 수 있다 보고하였다. 그 후 90년대에 생물학적 영양소의 제거에 ORP를 이용한 공정의 자동제어가 활발히 연구되기 시작하였다.

ORP-time profile를 이용하는 real-time control은 최근 Plisson *et al* (1996), Wareham (1993, 1994)등 여러 사람에게 의해 수행되었다. ORP의 on-line monitoring은 활성오니법, 슬러지 소화, 생물학적 영양소 제거 및 화학제 산화 환원공정등에서 실용적인 기법으로 증명되었고, 영양물질 제거, 에너지 비용, 외부탄소원 부하율 최적화를 위해 사용되었다(Watanabe *et al.*, 1985, Lo *et al.*, 1994.).

공정제어 방식은 크게 두가지로 나눌 수 있다.

1) Fixed-time control

이 방법은 미리 설정된 time-schedule에 따라 공정의 유입, air on-off, 침전, 유출 등을 제어하는 방법으로 program이 매우 간단하여 쉽게 적용할 수 있는데, Keller 등(1997)은 고농도의 탄소와 영양소가 포함된 산업폐수처리에 적용하여 높은 영양소 제거율을 얻었다고 보고하였으며, Tam (1994)은 외부탄소원 주입에 따른 NH₄의 변화를 관찰하였으며, Sheker (1993)는 유입시 anoxic, oxic 상태에 따른 효율관계연구에 fixed-time control을 이용하였다.

2) Real-time control

이 방법은 반응조의 상태를 실시간으로 파악하여 실시간 제어를 실시하는 자동화 방법으로 그 기법은 두가지로 나눌 수 있다.

가) Absolute ORP

이 방법은 미리 설정된 ORP값에 도달할 경우 반응조의 공정이 다른 공정으로 전환되는 방법으로 Ra 등(1999)은 탈질완료 제어점을 장치에 따라 -300 mV, -280 mV로 설정, 운전하였고, Zipper 등(1998)은 소규모 활성슬러지 처리장에서 질산화 20 mV,

탈질 -75 mV로 설정, 운전하였다. Wouter 등(1994)은 16,000pe 용량의 full-scale 폐수처리장을 대상으로 ORP값이 250 mV/AgCl일 때 폭기 중지를 20 mV/AgCl일 때 폭기를 시작하도록 설정하였으며, Charpentier (1986)는 유출 암모니아 농도에 따라 최저, 최고 ORP를 설정하여 실험하였다.

나) Relative ORP

이 방법은 시간에 따른 ORP 값의 변화율 즉, ORP를 이용하여 공정을 제어하는 것으로 Yu (1998)와 Plisson등(1996)은 $d(\text{ORP})/dt=0$ 인 곳에 질산화와 탈질의 제어점으로 설정하여 실험하였다.

2.4.2 SBR 제어인자

(1) ORP

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

$$\Delta G_{\text{reaction}} = -nFE_{\text{cell}} \quad (2.42)$$

만일 반응이 표준상태에서 일어나면 식 (2.42)은

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} = -nFE_{\text{cell}} \quad (2.43)$$

로 된다. 열역학적인 관점에서 화학평형식은 다음과 같다.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (2.44)$$

평형상태에서 식 (2.44)은 다음 식 (2.45)로 된다.

$$0 = \Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (2.45)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} = RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (2.46)$$

다시 식 (2.46)을 식 (2.43)의 $\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}}$ 에 대입하면 다음과 같다.

$$nFE_{\text{cell}} = -RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (2.47)$$

또한 표준상태가 아닐 때의 자유에너지 변환은 다음과 같이 표현한다.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (2.48)$$

$\Delta G_{\text{reaction}}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}}$ 에 식 (2.48)를 각각 대입하면

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

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (2.49)$$

식 (2.49)는 보통 Nernst 방정식이라고 하여 반전지 전위에 매우 유용하게 이용되는 데 E_{cell} 은 보통 E_h 로 나타내어 반전지 전위가 수소전극에 기준한 것을 표시한다.

여기서 용액중에 발생하는 산화환원반응의 진행상태를 측정하기 위해서 금 혹은 백금 전극이 이용되고 있으나, 불활성 전극은 반응에는 관계하지 않는다.

이 상태를 표시하는 Nernst 식은 평형상태에 있는 2개의 이온의 비, 즉 대상이 되는 산화 환원계에서 단일물질의 산화체와 환원체의 각 이온의 비를 표시한다. 불활성 전극은 여기서의 산화체, 환원체 양이온에 감응하여 다음식으로 표시된다.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reductant}]} \quad (2.50)$$

식 (2.50)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 일때에는 (+)쪽으로 증가하게 되고 혐기성 일 때에는 (-)쪽으로 감소됨을 알 수 있다.

(2) ORP bending point

ORP bending point의 의미가 비교적 자세하게 밝혀진 것은 불과 5~6년전 이다 (Paul *et al.*, 1996; Yu *et al.*, 1997). 그러나, 여러 연구자들의 연구 결과 ORP curve의 형태는 정형적인 것이 아니라 매우 다양한 형태를 나타나고 있다.

SBR에서는 반응조 운전조건 변화에 따라 ORP bending point의 의미가 확연히 나타나고 있는 것을 선택하여 Fig. 2.11에 나타내었다. Fig. 2.11은 Paul등(1998)이 bending point의 이해를 목적으로 두고 alternating aerobic - anoxic activated sludge를 이용하여 실행한 것으로 feed는 도시하수를 이용하였고 fill-aerobic-anoxic-draw의 순서로 제어된 실험결과이다.

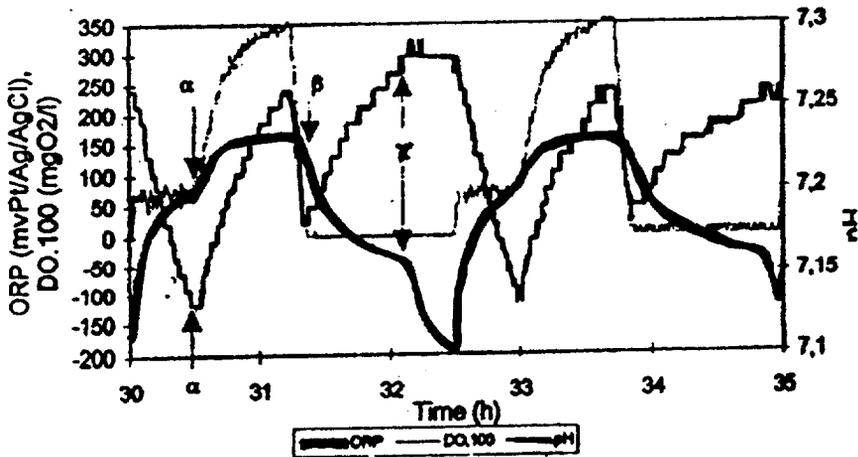


Fig. 2.11. Bending point α , β and γ on the evolution of ORP, pH and DO during alternating oxic-anoxic cycle.

(1) α bending point

ORP와 DO곡선에서 나타난다. Fig. 2.11에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 혐기성으로 유지되는 그림에서 나타난바와 같이 NH_3 , NO_x 농도와 ORP의 질산화 탈질주기동안 변화양상은 3개의 bending point : α , β 와 γ 로 설명할 수 있다. 이들 bending point의 의미는 다음과 같다.

유입단계에서는 탈질에 의해 그 농도가 점차 증가하지만 폭기가 실시되는 호기성 단계에서 질산화로 인해 그 농도는 급격히 감소를 일으킨 후 거의 일정한 저농도를 유지하기 시작하는데, 이 점이 α point 이며, 질산화가 거의 완료되었음을 나타낸다.

이점에서 ORP의 증가는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 소멸(거의 0)에 의한 DO의 증강에 의한 것으로 추정된다. pure water실험에서 극심한 NO_x 농도의 변화(0~30 mg N/L)에서도 ORP는 미약한 증가(30 mV)를 나타내었으며, 반면 DO의 경우 0에서 2 $\text{mgO}_2\text{/L}$ 증가시 200 mV로 크게 증가되는 것으로 보고되고 있어 (Plisson *et al.*, 1996) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 에 의한 더 이상의 산소소비가 없는 것으로 간주된다. α point가 검출안되는 것은 질산화시간과 폭기중단시간의 설정과 밀접한 관계가 있다(Paul *et al.*, 1998).

2) β bending point

폭기가 중단되는 운전상태의 변화를 나타내는데 산소가 고갈되어 anoxic stage가 시작되는 것을 나타낸다. 이 점을 지나면 일정 저 농도를 보이던 $\text{NH}_3\text{-N}$ 는 증가하기 시작하며, 호기성 상태에서 계속 증가를 보이던 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 감소를 나타내 탈질이 시작됨을 알 수 있다(Plisson-Saune *et al.* 1996).

3) γ bending point

축적된 NO_x 의 고갈을 나타내며 sulphate 환원(sulphide 생성)과 밀접한 관계가 있다. 매우 낮은 sulphide (0.07 mg H_2S)는 강한 ORP감소 (100 mV)를 가져온다(Paul *et al.*, 1998). Plisson 등(1996)이 pure water에서 실험한 결과 sulfide는 ORP값에 큰영향을 미치는데 산소가 없을 경우 0.07 mgS-Sulfides/L의 증가는 100 mV ORP의 감소를 가져오는 것으로 나타났다. 따라서, ORP의 갑작스러운 감소는 sulfide를 생성하는 sulphato-reductive activity의 시작에 기인 할 것이다. 여러 RedOx couple 실험에서 sulphato-reductive activity는 이 활성을 방해하는 nitrate가 완전 고갈되기 전에 나타

나지 않는다. 그러므로, 여러 연구자에 의해 관찰되었던 탈질 주기끝에서 bending point는 발효활동의 시작이 아닌 sulphate에 기인한 것이다. γ point가 나타나지 않는 것은 정해진 anoxic time 이 NO_x 농도가 탈질되기에는 (불완전한 탈질) 너무 짧거나 특이 억제 또는 유입수의 강한 sulphate 고갈같은 sulphato-환원능력의 상실에 기인한다 밝히고 있다(Paul *et al.*, 1998).

그러나, Paul (1998)이 실부하를 대상으로 실험한 것에 의하면 부하량이 감소 할 경우 α point는 검출할 수 없었고, 또한 Zipper 등(1998)은 실험결과 부하량이 감소하면 γ point를 검출할 수 없었다고 하였다.

2.5 처리 공정모델

1) Activated Sludge Model No.1 (ASM No.1)

1987년 International Association on Water Pollution Research and Control (IAWPRC) 의 생물학적 폐수처리 시설 설계운전을 위한 수학적 모델링의 연구 수행 그룹은 활성 슬러지 공정의 해석과 예측을 위한 국제 통용 모델인 ASM No.1을 소개하였다. 각 생물학적 처리 공정들의 처리 수 수질에 있어 차이점을 보이는 이유가 각 공정들의 MLSS 농도와 전자 수용체의 종류에 의한 것임에 착안하였다. 그래서 ASM No.1은 전자 수용체와 MLSS의 변화에 따른 각 Substrate 양을 예측하였다.

전자 수용체를 변화시키기 위해서 Switching 기능을 적용하였는데, 그 항의 형태는 $\text{So}/(\text{Ko}+\text{So})$ 로 나타낸다.

용존 산소가 낮을 경우는 위의 항이 '0' 에 가까워지므로, 산소의 영향을 거의 받지 않는 무산소 상태를 나타낸다. 반대로 용존 산소가 높다면 위의 항에서 Ko 가 무시되므로 산소의 영향을 받는 호기성 상태를 나타내게 된다. 이런 Switching 기능을 이용하여 연속적으로 이 반응이 일어나더라도 반응조의 조건에 따라 전자 수용체를 변화시킬 수 있게 된다.

Mass balance 는 COD로 나타내었으며, component는 용해성분(S_2)과 입자성분(X_2)으로 분류하였으며, 모델에 사용된 미생물은 heterotrophic 과 autotrophic이며 두 미생물을 이용하여 질산화 및 탈질 공정을 통한 질소 제거 거동을 나타내었다.

2) Activated Sludge Model No.2 (ASM No.2)

1995년 IAWPRC 의 생물학적 폐수처리 시설 설계운전을 위한 수학적 모델링의 연구 수행 그룹은 ASM No.1에 생물학적 인 제거와 화학적 인 제거 mechanism 을 추가하여 ASM No.2를 소개하였다.

ASM No.1에서 나타내었던 생물학적 분해 가능한 용해성 유기물질을 S_s 로 나타내었으나, ASM No.2는 S_s 를 분리하여 S_f 와 S_A 로 나타내었다. 그러나 heterotrophic 과 autotrophic 미생물에 의한 질산화 및 탈질 공정을 통한 질소 제거 거동은 ASM No.1 과 동일하다.

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 제거시키게 된다.

3) Activated Sludge Model No.2d (ASM No.2d)

ASM No.2 은 X_{PAO} 가 호기 상태에서 인을 축적시키는 mechanism이지만, ASM No.2d는 X_{PAO} 가 호기 상태에서 인을 축적시키는 mechanism 외에 무산소 상태에서 탈질 작용을 하여 질소를 제거하는 mechanism 도 추가하였다.

그 외 ASM No.3 , Mantis model, Reduced order model, VITUKI model 등이 있다.

본 연구는 질산화 탈질 거동에 의한 질소 제거뿐만 아니라, 인 축적 미생물에 의한 인 제거 거동도 포함되므로 ASM No.2를 기본 모델로 설정하였다. 그러나 ASM No.2에서 분해 가능한 용해성 유기물질을 S_s 를 S_f , S_A 로 나누었으나 본 연구에서는 S_s 로 합하여 표현하였다. 또한 인 제거시 무산소 상태에서 Heterotrophic 미생물의 탈질 작용과 X_{PAO} 의 인 방출에 있어서 기질(COD) 사용에 대한 경쟁 관계를 보였으므로, 혐기 상태에서 S_A (COD)를 섭취하여 X_{PHA} 형태로 저장을 하고 X_{PP} 를 용해성분 PO_4 로 방출하는 mechanism에 ASM No.1에서 나타내었던 Switching 기능을 나타내는 항과 유사한 형태의 $K_{NO_3}/(NO_3+K_{NO_3})$ 항을 추가하였다.

위의 항을 추가함으로써 무산소 상태에서 탈질 작용과 인 축적 미생물에 의한 인 방출 작용이 동시에 일어날 경우, 인 방출 시 기질 사용에 있어서 NO_3 의 영향을 받도록 모델을 수정하였다.

Table 2.12 Denitrification and typical values for the kinetic parameter of the ASM No.2 (Gujer *et al.*, 1995)

Items	Temperature		units
	20°C	10°C	
Heterotrophic Organisms :			
μ_H	6.00	3.00	d ⁻¹
q_{fe}	3.00	1.50	gCODg ⁻¹ CODd ⁻¹
η_{NO3}	0.80	0.80	-
b_H	0.40	0.20	d ⁻¹
K_{O2}	0.20	0.20	gO ₂ m ⁻³
K_F	4.00	4.00	gCODm ⁻³
K_{fe}	20.00	20.00	gCODm ⁻³
K_A	4.00	4.00	gCODm ⁻³
K_{NO3}	0.50	0.50	gNm ⁻³
K_{NH4}	0.05	0.05	gNm ⁻³
K_P	0.01	0.01	gNm ⁻³
K_{ALK}	0.10	0.10	moleHCO ₃ m ⁻³
Nitrifiers :			
μ_{AUT}	1.00	0.35	d ⁻¹
b_{AUT}	0.15	0.05	d ⁻¹
K_{O2}	0.50	0.50	gO ₂ m ⁻³
K_P	1.00	1.00	gNm ⁻³
K_{ALK}	0.50	0.50	moleHCO ₃ m ⁻³
K_P	0.01	0.01	gPm ⁻³

제3장 AOAS SBR공정의 외부탄소원 변화에 따른 영양 염류 처리특성

3.1 서론

부영양화 및 적조현상의 빈번한 발생으로 인하여 최근의 하·폐수 처리의 목표는 하·폐수내의 질소와 인을 제거하는데 있다고 할 수 있다.

생물학적 질소화합물 제거공정은 크게 질산화공정과 탈질공정으로 구성되며 수중의 질소화합물은 이 두 공정을 거쳐 인체에 무해한 N_2 가스로 대기중에 방출함으로써 완전히 제거할 수 있다. 국내 하수처리장들도 질소와 인의 제거공정을 도입하는 단계에 있는데, 대부분의 신설되는 처리장들은 생물학적 영양염류 제거공정(Biological Nutrient Removal : BNR)을 적용하거나 적용할 것으로 보인다. 그러나 우리나라 하수는 산업폐수의 연계처리량이 비교적 많기 때문에 산업폐수 처리시 BNR공정에 유효한 탄소원과 alkalinity는 거의 처리되고 하수처리장에 유입되며, 대부분 합류식 하수관거로 차집되는 등의 이유로 유기물농도가 낮아, 결과적으로 C/N/P ratio 및 alkalinity의 불균형으로 BNR공정의 적용시 특히, 탈질과정의 어려움이 예상된다. 따라서, 외부탄소원의 이용에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 외부탄소원의 경우 추가비용의 문제등의 이유와 적은 슬러지 발생량, 폐수내 유기물의 효과적인 이용 때문에 내부탄소원을 이용하는 경향도 있지만, 내부탄소원의 경우 하·폐수내에 충분한 양의 탄소원이 있어야 하며 쉽게 생분해되는 형태의 탄소원이 있어야 하므로 국내의 경우, 주로 외부탄소원을 이용하고 있다.

탈질율은 탄소원의 양과 종류에 직접적인 영향을 받는다. Tam 등(1986)등 아세트산 > 메탄올 > 글루코오스의 순으로 탈질율이 다르게 나타났음을 보고하였고 남 등(2000)은 발효조 상징수를 이용하여 처리수의 질소 및 인의 농도를 효과적으로 낮출 수 있었다고 보고하였다. 박(2001)과 이(2001b)는 음식물쓰레기의 산발효를 통해 얻어진 유기산을 외부탄소원으로 이용하여 질소 및 인의 제거효율을 향상시켰다.

생물학적으로 인을 제거하기 위해서는 혐기성과 호기성의 교차적 반응과 탄소원이 SCFAs로 존재하여야 한다고 일반적으로 받아들여지고 있다. Carucci 등(1995)은 인 제거에 있어서 탄소원에 따라 인 제거 기작이 달라질 수 있고, 만약 탄소원에 글루

코오스가 혼합되어 있으면 인 제거 능력이 급격히 저하된다고 하였고, 전 등(1998)은 글루코오스를 탄소원으로 사용할 때는 acetate와는 다른 기작으로 인 제거가 이루어졌다고 보고하였다.

본 연구에서는 AOAS SBR공정을 이용하여 유기물 및 질소·인을 처리할 때 외부탄소원 주입이 없을 경우와 글루코오스, 메탄올, 모의 음식물 산발효액을 외부탄소원으로 첨가하였을 때 그 처리특성과 산화·환원전위차를 이용하여 자동제어 가능성을 평가하고자 하였다.

3.2 실험장치 및 실험방법

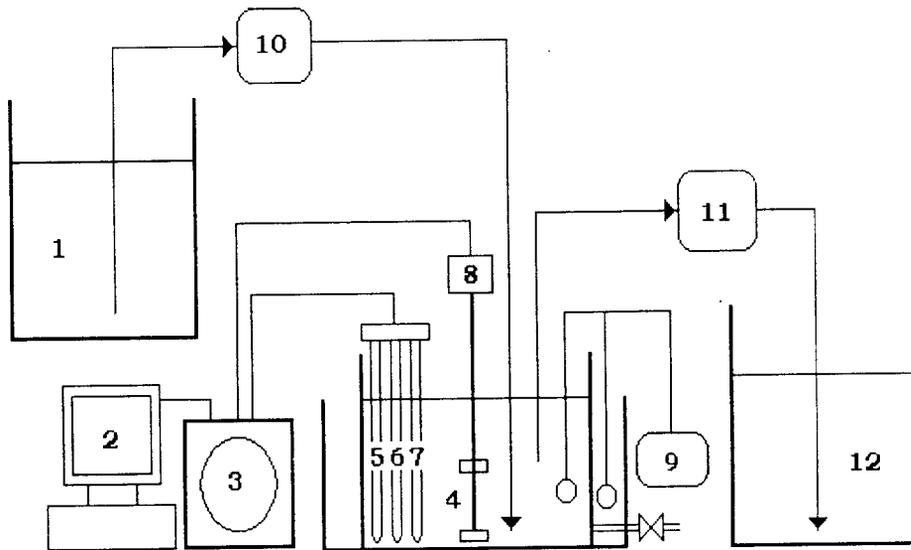
3.2.1. 실험장치

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 식중하여 약 30일간 steady state 상태에 이를때까지 순치하였으며, MLSS 농도는 3000~5000 mg/L 로 유지하였다. 반응기 외부에는 항온수조를 설치하여 내부의 온도가 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지할 수 있도록 하였으며, 반응조 내의 완전혼합을 위해서 자동제어장치가 부착된 교반기를 설치하여 폭기시와 무산소일 때의 교반속도를 일정하게 유지할 수 있도록 만들었다. Control Panel과 연결된 컴퓨터에 의해 pH, ORP, DO, 등이 연속적으로 monitoring 됨으로써 반응기 내 최적의 조건을 지속적으로 유지할 수 있도록 하였다.

SBR 공정의 운전상태를 측정할 수 있는 계측기로는 용존산소 농도를 측정하는 DO meter, 호기-무산소 상태의 조건 변화에 따라 민감하게 변화하는 것으로 알려진 pH meter, 산화환원전위차(ORP)계 등이 있으며, 회분식 공정이기 때문에 처리한 후 처리수를 배출하기 위하여 필요한 센서가 있을 수 있다.

본연구에서 사용한 센서는 pH meter(pH-6000), ORP meter(US Filter Strantrol 880), DO meter(DO-600) 3종류를 장착하였으며, 80C320KC, 통신모듈과 각종 Relay, Control panel(Mat' L: SS 400)을 사용하였다.

제어 프로그램은 CIMON-D로 작성하였으며, 실험에 자동제어를 위해 사용된 컴퓨터는 IBM PC(PentiumII)이었다.



- | | |
|----------------------|-------------------|
| 1. Influent tank | 7. ORP electrode |
| 2. Personal computer | 8. Motor |
| 3. Control panel | 9. Air pump |
| 4. SBR reactor | 10. Influent pump |
| 5. pH electrode | 11. Effluent pump |
| 6. DO electrode | 12. Effluent tank |

Fig. 3.1 Schematic diagram of SBR process.

3.2.2 실험방법

(1) 시료의 조성

수리학적체류시간(HRT)별 영양염류 제거특성을 고찰하기 위한 실험에서는 탄소 원으로는 글루코스를 이용하여 COD_{Cr} 200 mg/L, 질소와 인의 공급은 NH₄Cl과 KH₂PO₄를 이용하여, 각각 TN 50 mg/L, TP 15 mg/L로 합성하였다. 질산화에 의한 pH의 저하를 막기 위하여 충분한 알칼리성분(NaHCO₃)도 공급하였다.

외부탄소원에 의한 영양염류 제거특성을 고찰하기 위한 실험에서는 유입수의 농도를 COD_{Cr} 100 mg/L, TN 50 mg/L, TP 5~10 mg/L로 합성하였으며, Anoxic(2)에 주입되는 외부탄소원으로는 글루코오스, 메탄올, 음식쓰레기의 산발효 비율을 감안한 합성산 발효(모의음식물 산발효액)를 COD_{Cr} 기준으로 1500 mg/L의 농도로 조제하여 5분간 2.5 L를 주입하였다. 모의음식물 산발효액의 경우 이(2001 b)의 결과를 기초로 하여 Table 3.1과 같이 합성한 후 3배 희석하여 주입하였다.

자동제어를 통한 영양염류 제거특성을 고찰하기 위한 실험에서는 외부탄소원에 의한 영양염류 제거특성 실험과 동일하게 조성하여 공급하였다.

Table 3.1 Composition of synthetic food waste acid fermentant

Items	Concentration	Total
Acetic acid	588 mgCOD/L	6,000 mgCOD/L
Butyric acid	1,796 mgCOD/L	
Valeric acid	1,746 mgCOD/L	
Glucose	1,870 mgCOD/L	
TN (NH ₄ Cl)	400 mgN/L	400 mgN/L
TP (KH ₂ PO ₄)	140 mgP/L	140 mgP/L

(2) Cycle time

본 연구의 cycle time은 이(2001 b)의 실험 및 감(2000)의 실험에서 질소 및 인의 제거에 적정 cycle time으로 나타난 결과를 이용하였다. 즉, Anoxic(1) 102분, Oxic(1) 138분, Anoxic(2) 50분, Stripping 이 주목적인 Oxic(2)를 10분, Settling 30

분, Draw 30분으로 구성하여 1 cycle을 총 6시간으로 설정하였다. 외부탄소원에 따른 영양염류 제거실험에서는 HRT 별 실험과 동일한 time schedule을 따랐으며, 외부탄소원의 주입은 글루코오스, 메탄올, 모의 음식물 산발효액을 각각 Anoxic(2)에 500 mL/min의 유속으로 5분간 주입하였다.

자동제어 실험에서도 HRT별 실험과 같은 time schedule을 기본으로 하여 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ 와 ORP의 상관관계를 이용하였다. 즉, Anoxic(1) 단계에서 주어진 시간전에 적정 제어점이 나타나면 Oxic(1) 단계로 넘어가고(102 - A), Oxic(1)단계에서 역시 주어진 시간전에 적정 제어점이 나타나면 Anoxic(2)단계로 넘어가도록(138 - B) programming 하였다. 그때 Anoxic(1)과 Oxic(1)에서 남은 시간을 Anoxic(2)에서 이용하여(50 + A + B) 외부탄소원에 의한 탈질 및 내생탈질을 유도하였다.

각각의 cycle time을 그림으로 나타내면 Fig. 3.2와 같다.

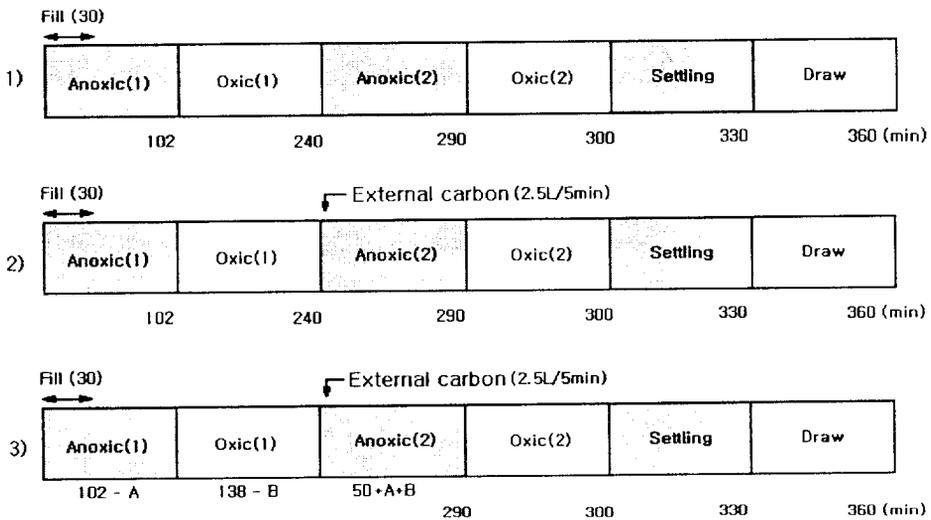


Fig. 3.2. Time schedule during a cycle

[with 1) HRT 2) External carbon 3) Auto control].

3.2.3 분석방법

처리효율 및 영양염류 제거과정을 파악하기 위하여 시간별로 시료를 채취하였으며, 그 간격은 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$, COD_{Cr} , Alkalinity 등의 거동에 따라 무산소 1,2단계초기에는 5분, 호기단계에서는 15분마다 그 외 단계에서는 최대 30분 간격으로 시료를 채취하였다. 분석은 Standard Method (20th, 1998)를 따라 수행하였으며, Table 3.2에 분석방법을 나타내었다.

Table 3.2 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)
$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$	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

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 AOAS SBR의 영양염류 제거특성

(1) 수리학적 체류시간별 유기물 제거특성

COD_{Cr}농도 150mg/L의 합성폐수를 10~14시간의 수리학적 체류시간으로 AOAS SBR 반응기를 운전한 결과, COD_{Cr}의 제거효율은 Fig. 3.3 그리고 Table 3.3과 같이 나타났다. 일반적으로 SBR공법에서 일정한 미생물량의 확보를 위해 유입후 부피에서 유출후의 부피를 뺀 부피를 working volume으로 계산하여 수리학적 체류시간을 계산하나 본 실험의 경우 일반 연속식 반응조와 같이 유입후의 부피를 working volume으로 하여 수리학적 체류시간을 계산하였다. 따라서, 10시간 이하로의 운전은 미생물의 유출로 인하여 실험을 수행할 수 없었다.

COD_{Cr}의 제거 효율은 수리학적 체류시간에 관계없이 80~95%의 제거효율을 나타내었다. 처리수는 8.9~39 mg/L 정도였으며 시간이 지날수록 안정적인 유출수를 얻을 수 있었다. 이는 이(2000b)와 박(1998)에 의해 나타난 결과와 비슷하였다.

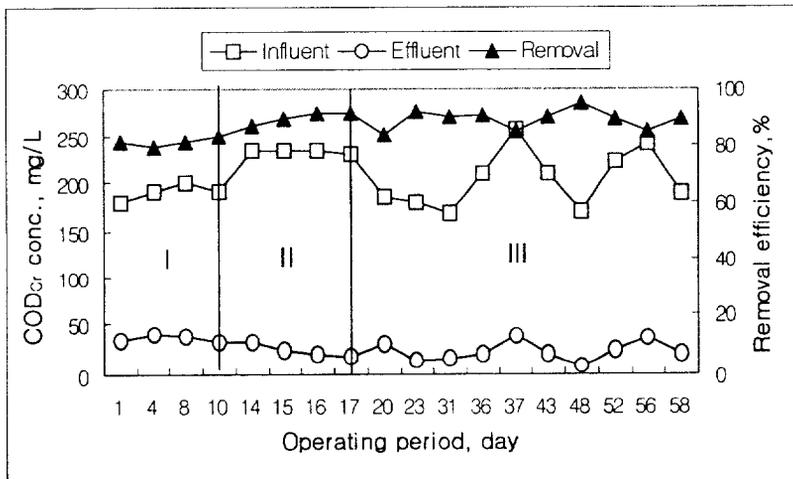


Fig. 3.3. Variation of COD_{Cr} concentration according to HRT
(I:12hr, II:14hr, III:10hr).

유기물질은 세포합성과 무산소 및 혐기단계에서 탈질과정이나 인방출 등에 주로 이용되며, 호기단계에서 산화되어 제거된다. 한(1998)은 유입 15분만에 약 60%의 COD_{Cr} 농도가 제거되었고, 이(2001)도 유입 30분내에 83~90%의 제거효율을 나타내었다고 보고하였다. Carucci 등(1997)도 글루코오스가 초기 20분동안 완전히 제거되었다고 하였다. 본 실험에서도 이상의 결과와 같이 Anoxic(1) 단계에서 10 hr 60%, 12 hr 69%, 14 hr 70%의 COD_{Cr} 제거효율을 나타냈으며 특히 30분내에 대부분 제거되는 것으로 나타났다. 이때 제거되는 COD_{Cr} 는 반응액속에 잔류하고 있던 $NO_3^- -N$ 의 탈질에 이용되었거나 미생물로 전환되었으며, 인 방출에는 이용되지 않은 것으로 사료된다. 그 이유는 Anoxic(1) 단계에서 높은 $NO_3^- -N$ 의 농도에 의한 인방출이 저해된 것으로 결과가 나타났기 때문이다.

Fig. 3.4에는 Anoxic(1) 구간에서 COD_{Cr} 농도의 변화를 나타내었다.

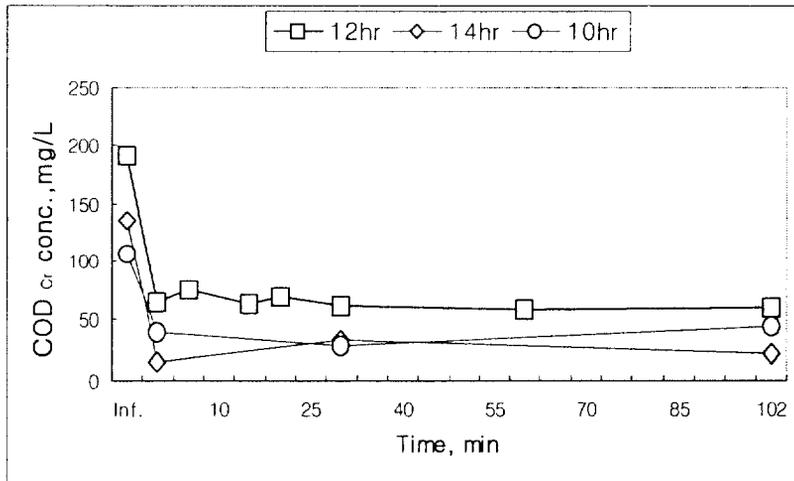


Fig. 3.4. Variation of COD_{Cr} concentration in Anoxic(1) according to HRT.

이상과 같이 수리학적 체류시간별 유기물질 제거효율은 유사하게 나타났으나, 수리학적 체류시간별 유기물 제거속도는 10시간에서 $0.43 \text{ kgCOD}_{Cr}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$, 12시간에서는 $0.35 \text{ kgCOD}_{Cr}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$, 14시간에서는 $0.36 \text{ kgCOD}_{Cr}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 나타나 수리학적 체류시간 10시간에서 다소 높은 값을 나타내었다.

(2) 수리학적 체류시간별 영양염류 제거특성

암모니아성 질소의 제거특성은 Fig. 3.5에 나타난 것처럼 수리학적 체류시간에 상관없이 95% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 이는 1 cycle에서 호기시간을 138분으로 준 것이 충분하다는 것이며 자동제어의 필요성을 나타내는 부분이다. 수리학적 체류시간별 비질산화율 (Specific Nitrification Rate : SNR, $\text{mgN}/\text{gMLVSS} \cdot \text{day}$)은 Fig. 3.6에 나타난 것 같이 10시간 4.08, 12시간 3.31, 14시간 2.70 으로 수리학적 체류시간이 짧을수록 높았다. 이 결과는 한(1998)의 호기 3시간에서 얻어진 3.16 보다는 높았고, 최(2000)의 4.31 보다는 조금 낮았다. 그러나 이들의 결과에서도 수리학적 체류시간이 짧을수록 SNR의 값은 높은 것으로 나타났다.

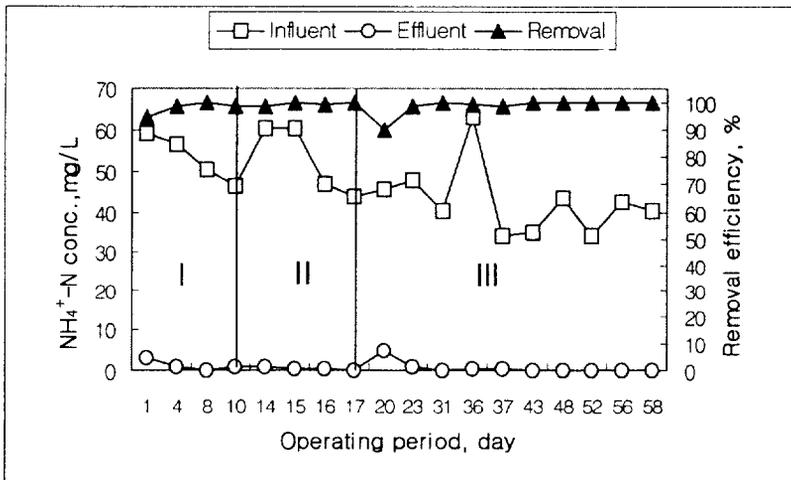


Fig. 3.5. Variation of NH_4^+-N concentration according to HRT
(I :12hr, II :14hr, III :10hr).

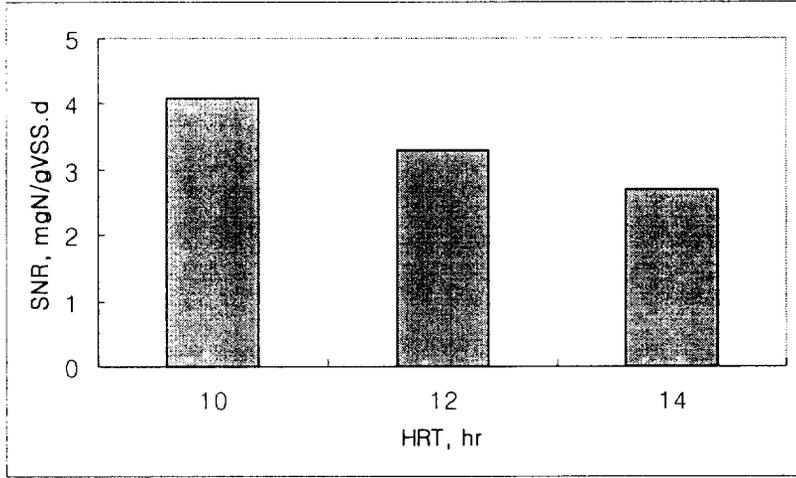


Fig. 3.6. Effect of HRT on specific nitrification rate(SNR) at each HRTs.

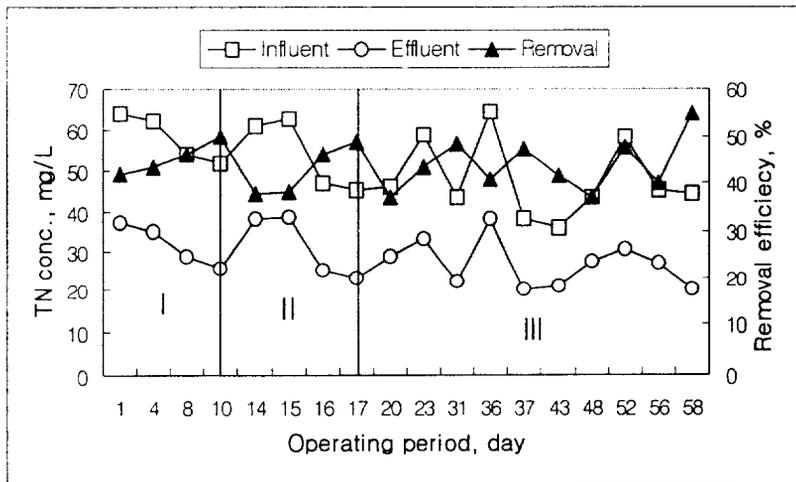


Fig. 3.7. Variation of TN concentration according to HRT
(I :12hr, II:14hr, III:10hr).

Fig. 3.7에는 수리학적 체류시간별 총질소의 거동을 나타내었으며, Fig. 3.8에는 Anoxic(1) 단계에서 탈질율을 나타내었다. Anoxic(1) 단계는 앞 cycle에서 잔류하고 있는 NO_3^- -N의 제거단계로 생물학적 탈질율은 10, 12, 14시간의 수리학적 체류시간별 각각 22, 15, 3%의 제거효율을 보여 체류시간이 짧을수록 제거효율이 높았다.

Table 3.3에 나타내었듯이, 1 cycle 전체의 제거속도로 볼 때도 10시간에서는 $0.05 \text{ kgTN/m}^3 \cdot \text{d}$, 12시간에서도 $0.05 \text{ kgTN/m}^3 \cdot \text{d}$, 14시간에서는 $0.04 \text{ kgTN/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 나타나 체류시간이 짧은 것이 좋은 것으로 나타났다. 이는 체류시간이 길어질수록 유입수의 유기물질이 희석에 의해 많은 부분이 제거되므로 탈질반응에 이용될 유기물질의 양이 상대적으로 적었기 때문으로 사료된다.

1 cycle을 고려해 볼 때, Anoxic(1) 단계에서만 탈질반응이 일어나며 Anoxic(2) 단계에서는 탄소원의 부족으로 탈질반응이 진행되지 않아 전체적인 총질소 제거효율은 수리학적 체류시간에 큰 차이없이 45%정도로 다소 낮았다.

결과적으로 처리수의 NO_3^- -N의 농도가 20 mg/L 이상으로 나타나 안정적인 처리수질을 얻기 위해서는 다른 대책이 강구되어야 할 것이다.

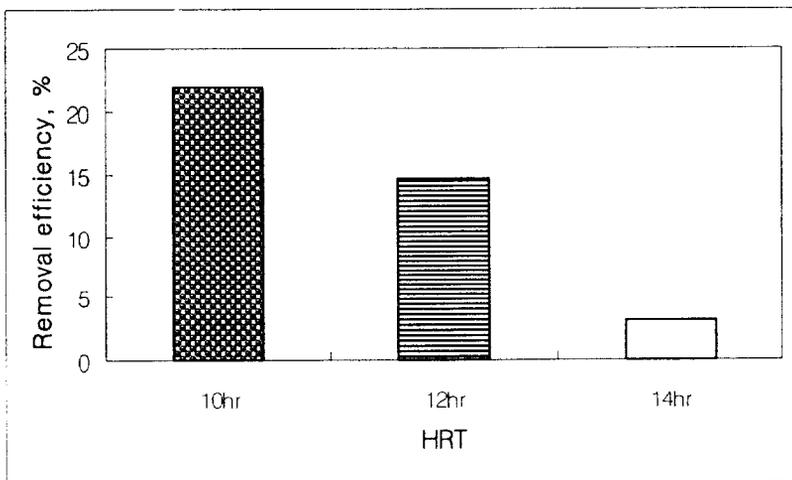


Fig. 3.8. The efficiency of denitrification in anoxic(1) according to HRTs.

총인(TP)은 미생물의 성장 이외에 인 제거 미생물들에 의해 제거되는데, 이들 미생물들은 혐기-호기 과정을 반복 거치면서 인의 방출과 과잉 섭취를 통해 수중의 인을 제거한다. 그러나, 인의 방출은 NO_3^- -N에 의해 방해받게 된다고 보고되고 있다(최, 1994). Fig. 3.9과 Table 3.3에는 수리학적 체류시간별 TP 제거효율 및 속도를 나타내었다. 본 실험의 결과 TP의 제거효율이 수리학적 체류시간에 관계없이 10%이하로 아주 저조하였다. 이는 잔류 NO_3^- -N의 농도가 약 20 mg/L 이상되어 Anoxic(1) 단계에서 완전히 제거하지 못하여 인의 방출 및 인 제거에 관여하는 미생물의 대사를 크게 저해함으로써 효율이 떨어진 것으로 판단된다.

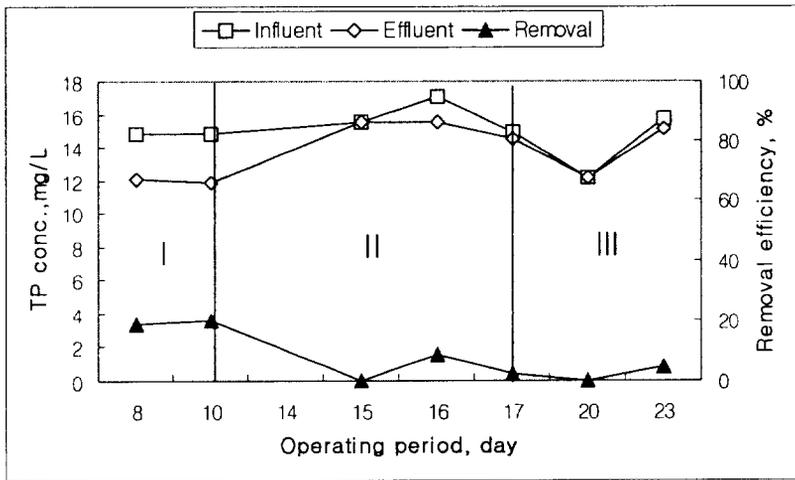


Fig. 3.9. The removal efficiency of TP concentration according to HRTs (I: 12hr, II: 14hr, III: 10hr).

Table 3.3 Removal efficiency according to HRTs

	COD _{Cr} (kg/m ³ · d)	NH ₄ ⁺ -N (kg/m ³ · d)	TN (kg/m ³ · d)	TP (kg/m ³ · d)
10 hr	0.43	0.10	0.05	0.002
12 hr	0.35	0.10	0.05	0.003
14 hr	0.36	0.09	0.04	0.003

알칼리도의 경우, 이론적으로 1 mg NH₄⁺-N의 질산화시 소모되는 알칼리도는 7.14 mg, 1 mg NO₃⁻-N의 탈질시 생성되는 알칼리도는 3.57 mg로 유입수내의 1 mg의 질소를 완전히 제거하기 위해서는 약 3.75 mg의 알칼리도가 소모된다. 본 실험의 경우, 10시간과 14시간에서 11.9 mg, 12시간에서 13.2 mg으로 높게 나타났다. 이는 탈질 효율이 55%와 43%로 낮게 나타나 탈질작용에 의한 생성이 부족하였기 때문으로 여겨진다.

(3) ORP, DO, pH 및 수질인자들의 거동

AOAS SBR 공정에서 수리학적 체류시간별 1 cycle의 ORP, DO, 그리고 pH의 변화 및 수질의 변화를 Fig. 3.10~3.12에 나타내었다. 결과에서 나타났듯이 ORP, DO, 그리고 pH 곡선에서 수리학적 체류시간별 특징은 나타나지 않았다. ORP 값은 용존산소, nitrate, nitrite, sulfate 등의 농도와 밀접하게 연관된다. 그러므로 ORP 값의 변화를 분석함으로써 질산화와 탈질반응의 경과를 짐작할 수 있다.

Anoxic(1) 단계에서는 용존산소가 거의 없으므로 ORP값은 nitrate나 nitrite의 농도와 sulfate의 환원에 의존한다. 즉, Anoxic(1) 단계에서 nitrate나 nitrite, sulfate가 환원됨에 따라 ORP 값은 감소하게 된다. Paul 등(1998)에 따르면 탈질이 완료되어 nitrate나 nitrite가 존재하지 않게 되면, nitrate knee라 불리는 bending point가 나타난다고 하였으나 본 실험의 경우 비슷한 양상을 보이는 구간도 있었지만 분석결과 nitrate의 농도가 10 mg/L 정도 남아 있었으므로 bending point를 구별할 수는 없었다.

Oxic(1) 단계에서는 질산화가 일어나는 구간으로 ORP 값은 질산화가 진행됨에 따라 계속 증가하였다. 역시 많은 연구자들에 의하면 bending point인 ammonia breakpoint가 나타난다고 하였으나 본 실험의 경우 NH_4^+-N 의 농도가 0 mg/L가 되는 지점에서 그와 같은 명확한 지점을 구별하기는 힘들었다. 아울러, ORP 값은 DO농도와도 밀접한 관계를 가진다. Oxic(1) 단계 초반부는 포기에 의한 DO의 증가로 인해 ORP 값이 급격히 증가하며 그 이후 질산화가 완료되는 지점까지는 유기물과 암모니아 산화에 산소가 소모되면서 DO와 ORP는 서서히 증가한다.

다시 Anoxic(2) 단계에 접어들면서 ORP 값은 감소하였으며, 이후 Oxic(2) 단계에서는 다시 증가했다가 침전·유출단계로 가서 다시 감소하였다.

Wareham 등(1993)은 ORP-time profile에서 생물학적 상태를 고려하여 빠른 실시간 정보를 제공한다고 하였다. 제어에 사용되는 주요 ORP-time특징은 질산염 파괴점(nitrate breakpoint)이다. 이러한 질산염 파괴점은 무산소상태(질산염이 존재하고 산소가 없는 경우)의 끝을 의미하고, 진정한 혐기조건(질산염과 산소가 없는 상태)이 시작되는 시점을 나타낸다.

본 실험의 ORP 거동은 기존의 3개의 bending point로는 적절한 예측을 어렵게 하였다. 따라서 보다 쉽게 접근할 수 있는 방법이 필요하다고 판단된다.

DO농도의 경우, Anoxic(1) 단계에서는 급격히 감소하여 0.06 mg/L까지 감소하였으며 Oxidic(1) 단계에서 폭기가 되더라도 유기물 산화와 질산화에 소모되어 서서히 증가하여 질산화가 완료되는 시점부터 급격히 증가하여 6 mg/L까지도 올라갔다. DO에서도 이러한 bending point가 존재하므로 질산화의 완결을 예측할 수 있으나 이는 질산화의 경우이고 탈질반응의 경우는 DO농도가 너무 낮기 때문에 예측할 수 없으며, 그나마 기포에 의한 교란 때문에 잘못된 bending point가 나타날수도 있으므로 주의해야 한다. Anoxic(2) 단계에서는 다시 DO농도가 빠르게 0.1 mg/L 이하로 감소하였으며, Oxidic(2) 단계에서는 더 이상 산소소비가 없으므로 급격히 증가하였다. 침전단계에서 감소하나 감소속도가 무산소단계에 비하여 매우 낮았다. 유출단계에서는 유출펌프의 작동으로 약간 상승하였다.

Johansen(1997)은 aerated period에서 DO를 이용하여 에너지 절약과 처리용량의 최적화를 연구하였다. 그러나, 한(2000)은 DO는 미생물 활성도를 간접적인 지표로서만 평가되는 반면, ORP는 미생물의 유기물 분해 시 배출되는 산화환원 효소의 증감을 직접 측정하기 때문에 보다 정확한 슬러지의 상태점검이 가능하고 특히 영양염류 제거를 위한 생물학적 질산화-탈질과정을 고려 할 때 DO는 더 이상 유용한 수단이 못 된다고 하였다. 따라서 DO가 호기상태에서만 유용하게 이용될 뿐 질산화와 탈질 과정에 관련된 무산소, 혐기상태에서의 제어 수단으로는 다른 parameter가 필요하다고 하였다.

pH의 경우, Anoxic(1) 단계에서 초기에는 이산화탄소의 생성에 의해 pH가 감소하지만 곧 질산성 질소와 아질산성 질소가 질소가스로 환원 될 때 중탄산염이 생성되고 탄산 농도는 감소된다. 질소가스로 환원되는 과정에서 OH 이온이 생성되면서 pH는 증가하였다. 서(2001)에 의하면, 탈질이 끝나는 시점부터 혐기단계에서 생성되는 지방산으로 인해 다시 pH가 감소하기 시작하므로 이 점을 nitrate가 없는 peak point가 나타나며 이후 인 용출이 계속되는 동안 pH는 감소한다고 하였으나 본 실험에서는 이산화탄소 생성으로 여겨지는 감소 후 탈질반응에 의해 증가하여 일정하게 유지되었다. 이는 완전한 탈질이 이루어지지 않아 인방출이 부족하였기 때문으로 여겨진다. 그러나, 제어인자로서의 pH는 그 변화폭이 너무 작고 수중의 알칼리도에 크게 영향을 받으므로 판단하기는 어려울 것으로 예상된다. Oxidic(1) 단계에서는 폭기가 시작되면서

CO₂ (Chao, 1996)의 탈기와 인 섭취의 영향으로 pH가 증가하였다. 그 이후부터는 질산화에 의해 알칼리도가 소모되고 H⁺가 생성되면서 pH는 감소하였다. pH에서도 peak point라고 여겨지는 구간이 나타났는데 그 이후부터는 pH가 증가하였다. 이것은 질산화에 의한 pH감소가 CO₂의 탈기와 인 섭취에 의한 pH증가와 서로 상쇄되기 때문으로 판단된다.

수질인자들의 변화를 고찰해보면, Anoxic(1)단계에서 NH₄⁺-N농도는 유입되는 30분간 점점 증가하여 일정해졌고 NO₃⁻-N농도는 탈질반응에 의해 감소하였다. 그러나 유기물의 부족으로 약 10 mg/L 정도는 잔류하였다. COD_{Cr}은 탈질반응과 생체합성에 이용되어 유입 30분 이내에 빠르게 제거되었으며, Alkalinity는 탈질반응에 의해 증가하였다. 이때 인의 방출은 NO₃⁻-N농도의 영향으로 없었다. Oxic(1)단계에서 NH₄⁺-N농도는 질산화반응에 의해 빠르게 감소하였으며 NO₃⁻-N농도는 그 반대로 증가하였다. Alkalinity도 질산화반응에 의해 감소하였다. Anoxic(1) 단계에서 인의 방출이 없었기 때문에 인의 섭취 또한 거의 없는 것으로 나타났다. Anoxic(2) 단계에서는 유기물의 부족으로 후탈질반응과 인방출은 일어나지 않아 수질인자들의 변동은 없었다. Oxic(2), 침전, 유출에서도 수질인자들의 변화는 거의 없었다.

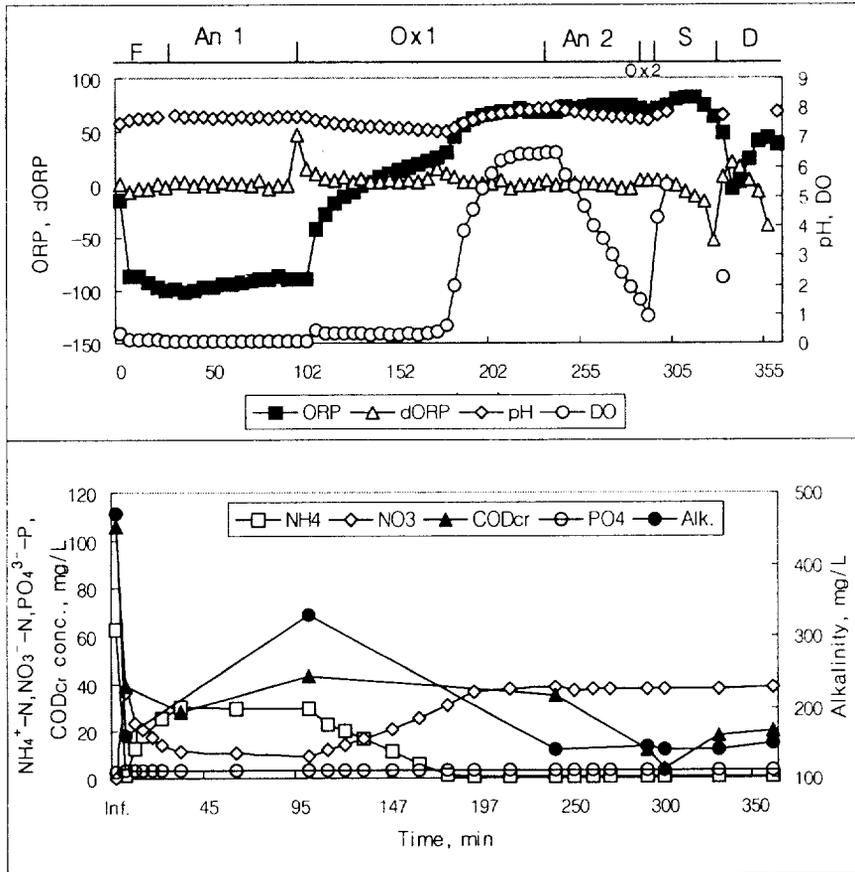


Fig. 3.10. Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters
in HRT = 10hr
(F: feeding, An1,2: anoxic 1,2, Ox1,2: oxic 1,2, S: settling, D: drawing).

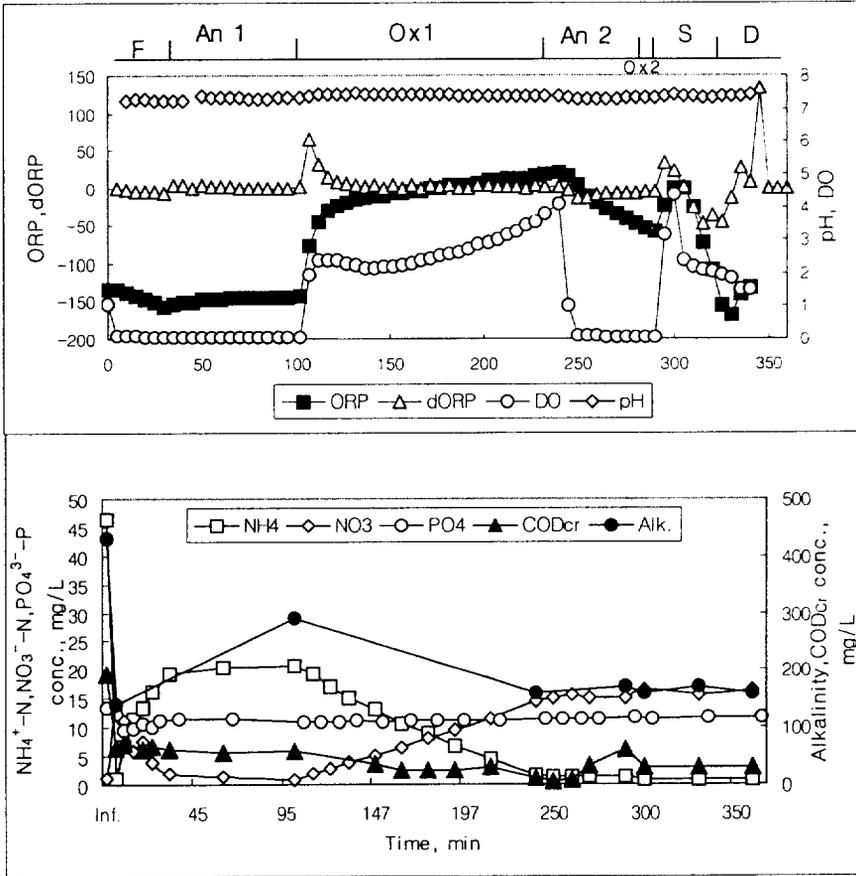


Fig. 3.11. Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters
in HRT = 12hr
(F: feeding, An1,2: anoxic 1,2, Ox1,2: oxic 1,2, S: settling, D: drawing).

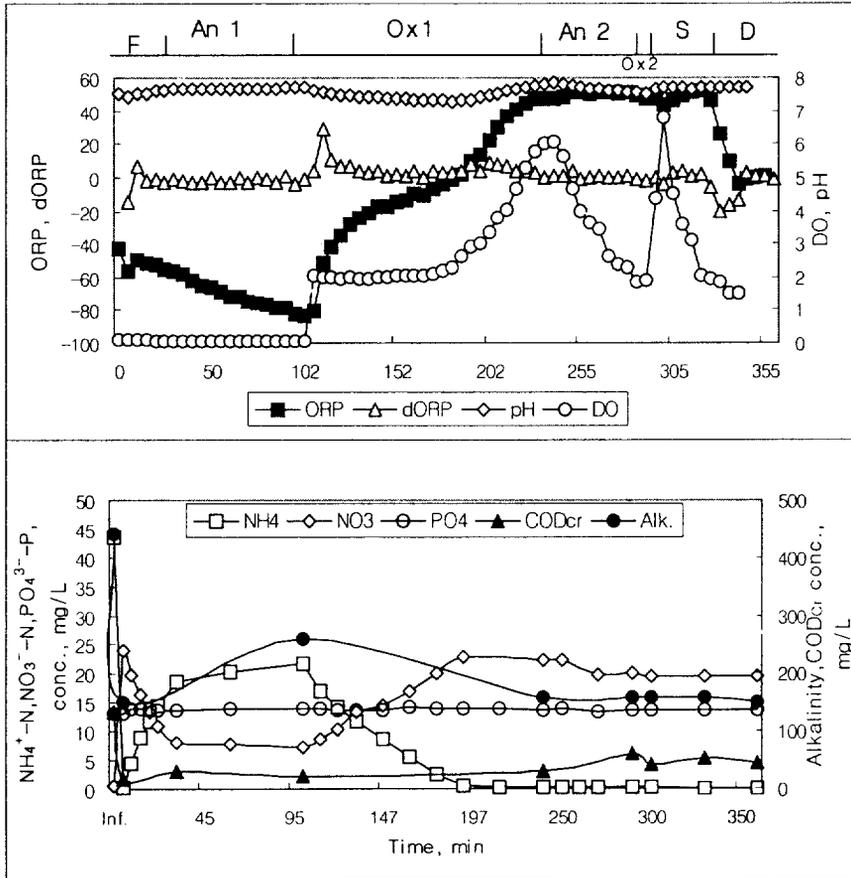


Fig. 3.12. Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters
in HRT = 14hr
(F: feeding, An1,2: anoxic 1,2, Ox1,2: oxic 1,2, S: settling, D: drawing).

3.3.2 외부탄소원 주입시 AOAS SBR의 영양염류 제거특성

(1) 유기물질 제거효율

글루코오스, 메탄올, 그리고 모의음식물 산발효액을 외부탄소원으로 주입하였을 때 영양염류 제거특성을 고찰하기 위한 실험에서 Fig. 3.13과 Table 3.4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 수리학적 체류시간은 10시간으로 고정하였으며, 외부탄소원은 Anoxic(1)-Oxic(1)-Anoxic(2)-Oxic(2)-Settling-Drawing 단계 중 Anoxic(2) 단계에만 5분간 주입하였다. 그래프에서 유입농도는 유입수농도와 외부탄소원의 농도를 합한 것으로 표시하였다. Anoxic(2) 단계에서 별도로 외부탄소원을 주입하였음에도 불구하고 평균 89%정도의 제거효율을 나타내었으며 안정적인 처리수를 얻을 수 있었다. 유기물질은 외부탄소원의 주입이 없었던 경우와 같이 Anoxic(1) 단계에서 유입수 중의 유기물질은 대부분 탈질화와 인방출에 소모되어 제거 되었으며, 외부탄소원으로 주입한 유기물질은 Anoxic(2) 단계에서 탈질화 및 인방출에 소모되어 제거되었다. 외부탄소원별 유기물질 제거효율 및 속도는 비슷하였으나, 모의음식물 산발효액 > 글루코오스 > 메탄올의 순서로 약간 높게 나타났다.

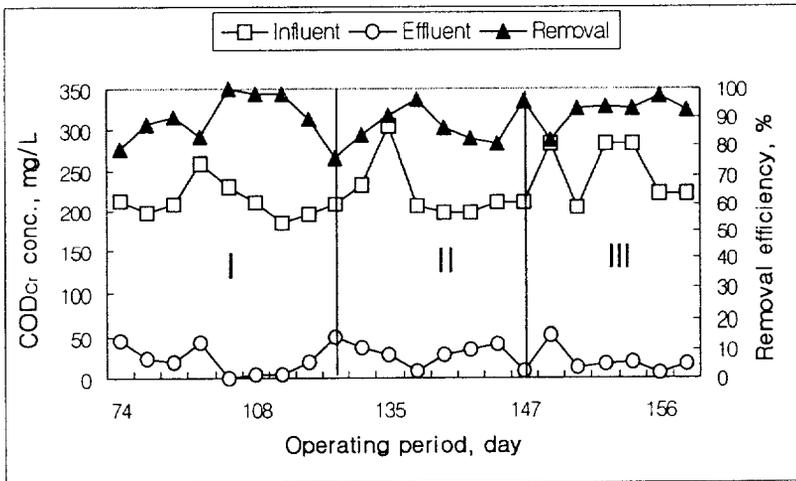


Fig. 3.13. Effect of external carbon source on COD_{Cr} removal efficiency (I : Glucose, II : Methanol, III : Synthetic food waste acid fermentant).

(2) 영양염류의 제거효율

외부탄소원 주입시 암모니아성 질소 제거특성을 Fig. 3.14과 Table 3.4에 나타내었다. 글루코오스와 메탄올을 외부탄소원으로 주입하였을 때 99%이상의 제거효율을 얻었다. 그러나 모의음식물 산발효액을 넣었을 때는 제거효율이 다소 떨어지는데 이는 모의음식물 산발효액에 TN성분으로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 100 mg/L정도 들어있기 때문에 유출수에 높게는 2 mg/L 정도 포함되어 있었다.

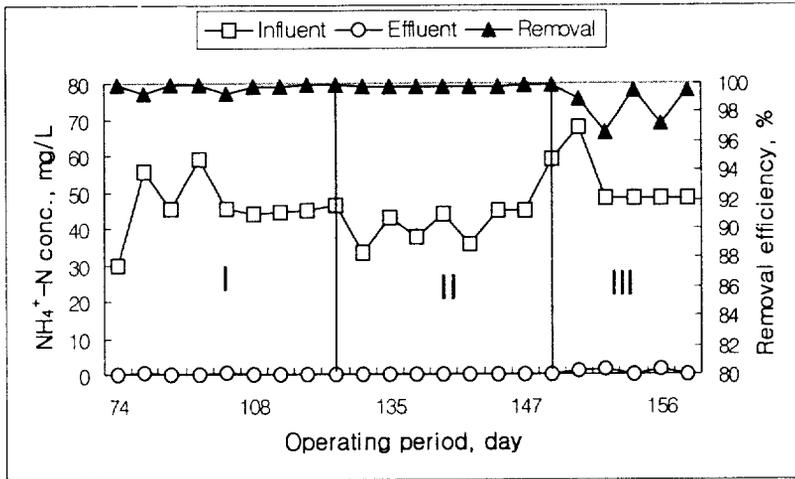


Fig. 3.14. Effect of external carbon source on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency (I: Glucose, II: Methanol, III: Synthetic food waste acid fermentant).

TN의 제거효율은 Fig. 3.15과 Table 3.4에 나타내었다. 제거효율은 50~96%정도로 나타났으며, 제거속도는 글루코오스가 $0.46 \text{ kgTN/m}^3 \cdot \text{d}$, 메탄올이 $0.45 \text{ kgTN/m}^3 \cdot \text{d}$, 모의 음식물 산발효액이 $0.52 \text{ kgTN/m}^3 \cdot \text{d}$ 으로 나타나, 모의 음식물 산발효액 > 글루코오스 > 메탄올 순으로 높게 나타났다. 모의 음식물 산발효액 주입의 경우, Anoxic(2) 단계에 추가로 TN이 주입되었음에도 불구하고 가장 높은 제거효율을 보였다. Tam(1992)과 Gerber(1986)는 아세트산, 메탄올, 글루코오스 순으로 높은 탈질속도

를 갖는다고 보고하였으며, 이(2001a)는 음식물 산발효액을 외부탄소원으로 주입하였을 때 메탄올보다 나았고 acetate와 비슷한 값을 얻었다고 하였다. 이러한 결과는 음식물 산발효액에는 acetic acid, propionic acid, butyric acid 등 다량의 VFAs 물질들이 함유되어 있어 미생물이 빠르게 효과적으로 이용할 수 있기 때문이다(박, 2001). 메탄올의 경우, 기질에 충분히 순응되어있는 미생물에게는 높은 탈질속도를 보인다는 보고(Natuscka, Thomas, 1996)도 있으나 본 실험의 경우 순응하지 못한 경우인지 합성폐수 주입을 통해 충분히 순응된 글루코오스를 주입하는 것보다 처리효율이 낮았다.

외부탄소원의 주입은 SBR 공정의 탈질효율을 외부탄소원의 주입이 없을 때 얻어진 결과보다 30%이상 상승시키는 결과를 보였다. 이것은 Oxid(1) 단계에서 생성된 NO_3^- -N이 외부탄소원의 주입이 없을 때 Anoxic(2) 단계에서 제거되지 못한 것에 비해 외부탄소원의 주입시는 Anoxic(2) 단계에서 주입되는 유기물질로 Oxid(1) 단계에서 생성되는 NO_3^- -N을 충분히 제거해 주기 때문이다.

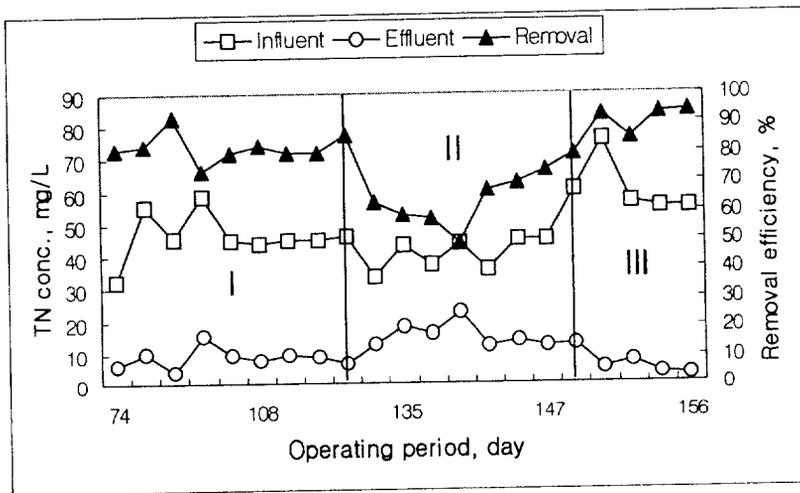


Fig. 3.15. Effect of external carbon source on TN removal efficiency (I:Glucose, II: Methanol, III: Synthetic food waste acid fermentant).

외부탄소원을 주입했을 때 총인의 처리특성을 Fig. 3.16과 Table 3.4에 나타내었다. 외부탄소원별 총인 제거효율은 큰 차이를 나타내었다. 메탄올의 경우 40~80% 정도로 큰 폭의 제거특성을 나타내었으며 글루코오스와 모의 음식물 산발효액이 80%이상으로 높은 제거효율을 나타내었다. 외부탄소원의 주입이 없었을 때 얻어진 10%이하의 제거효율과 비교해보면 인의 농도 변화에 가장 영향을 주는 인자는 시스템내의 탈인성 미생물의 비율과 혐기상태의 초기단계 즉, 인이 방출되는 단계에 있어 유기물의 농도이라고 보고한 윤(1996)의 결과에서처럼 인의 제거에 탄소원의 영향을 실감할 수 있다. 또한 제거속도도 외부탄소원의 첨가가 없었을 때 $0.002 \text{ kgTP/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 글루코오스가 $0.008 \text{ kgTP/m}^3 \cdot \text{d}$, 메탄올이 $0.009 \text{ kgTP/m}^3 \cdot \text{d}$, 모의 음식물 산발효액이 $0.017 \text{ kgTP/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 나타나 최소 4배이상 높게 나타났다.

본 실험에서 혐기단계는 Anoxic(1) 단계에서 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 이 모두 제거된 후이다. 외부탄소원을 주입하면 전 cycle의 Anoxic(2) 단계에서 탈질효율의 증가로 잔류하는 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 의 농도가 낮게 된다. 따라서, 새로운 cycle의 Anoxic(1) 단계로 유입수의 탄소원이 들어오면 빠르게 탈질이 완료되어 혐기단계로 넘어가게 되는데 빠른 탈질의 영향으로 반응조내에는 어느정도의 유기물이 남아있어 인의 방출을 일으킨다. Oxic(1) 단계에서 인의 과잉섭취가 진행되고 Anoxic(2) 단계에서 외부탄소원의 주입으로 인의 방출을 더욱 촉진시키며 Oxic(2) 단계에서 인은 역시 과잉 섭취되어 유출수내 인의 농도를 낮추게 된다. 이러한 기작으로 인하여 본 실험에서 외부탄소원을 주입했을 때 80%에 이르는 높은 제거효율을 얻을 수 있었다.

전(1998)에 따르면, 글루코오스를 탄소원으로 이용할 때 인 방출이 일어나지 않아 생물학적 인 제거를 이룰 수 없다는 보고가 있지만 글루코오스를 탄소원으로 이용시 acetate를 이용할 때와는 다른 기작에 의하여 인 제거가 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다고 하였다. 이러한 이유들로 글루코오스를 주입할 때 다소 저조한 인 제거효율을 나타낼 것 같았지만 본 연구의 결과는 80%까지 높은 제거효율을 보였다. 메탄올의 경우는 질소제거에서와 같이 안정적이지 못한 제거효율을 나타내었는데 이것도 미생물이 메탄올에 순응하는데 시간이 적었던 것 같다.

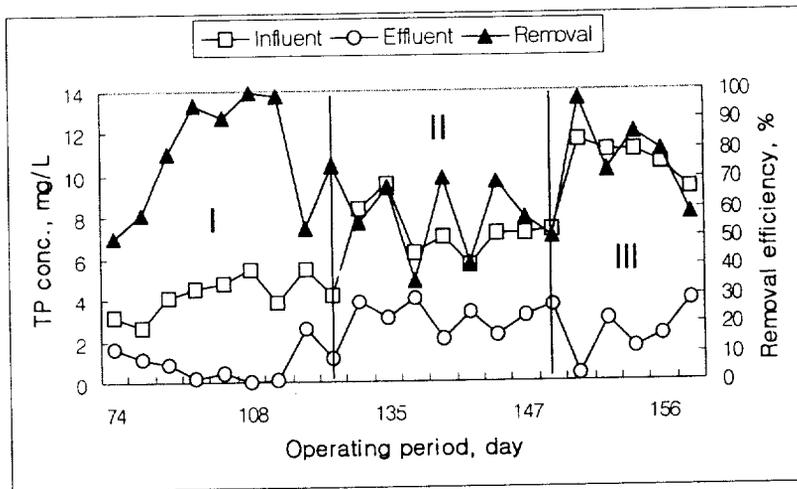


Fig. 3.16. Effect of external carbon source on TP removal efficiency (I: Glucose, II: Methanol, III: Synthetic food waste acid fermentant).

Table 3.4 Removal efficiency according to external carbon sources

	COD _{Cr} (kg/m ³ · d)	NH ₄ ⁺ -N (kg/m ³ · d)	TN (kg/m ³ · d)	TP (kg/m ³ · d)
10 hr	0.43	0.10	0.05	0.002
Glucose	0.46	0.11	0.09	0.008
Methanol	0.45	0.10	0.07	0.009
Synthetic food waste acid fermentant	0.52	0.12	0.13	0.017

(3) ORP, DO, 그리고 pH 및 수질인자들의 거동

외부탄소원 첨가시 반응조내의 ORP, DO, pH의 거동을 Fig. 3.17~3.19에 나타내었다. 외부탄소원의 종류에 따라 큰 차이는 볼 수 없었으며 외부탄소원의 공급이 없었던 실험에서 얻어진 결과와 비슷한 형태의 곡선을 보여주었다. 그러나 외부탄소원의 공급이 없었던 Fig. 3.10~3.12에 비해 Anoxic(1)구간에서 ORP 값의 급격한 감소가 나타났다. Paul 등(1998)에 의하면 완전탈질이 이루어지는 γ point 는 sulphato 환원 (sulphide 생성)과 밀접한 관계가 있다고 하였다. 즉, 매우 낮은 sulphide가 강한 ORP 감소를 가져오기 때문이다. 예를들어 0.07 mg H₂S 는 100 mV의 ORP 감소를 가져온다. 따라서 본 실험의 경우도 Anoxic(1) 단계에서 NO₃⁻-N의 완전제거후 혐기조건이 형성되어 sulphide가 생성됨으로 인해 ORP의 급격한 감소가 일어난 것으로 판단된다.

Anoxic(1) 단계에서 NH₄⁺-N농도는 유입 30분동안 증가한 후 일정한 값을 나타내었고 NO₃⁻-N은 외부탄소원 미주입시 초기농도로 20 mg/L이상 존재하여 완전한 제거가 일어나지 못한 것에 반해 외부탄소원 주입시 전 cycle의 높은 탈질율로 인해 초기농도가 낮았기 때문에 유입수의 유기물만으로도 완전히 제거가 일어났다. COD_{Cr}은 유입 30분내에 거의 제거되었으며, 외부탄소원 미주입시와는 달리 인의 방출이 일어났다. Alkalinity는 탈질반응으로 인해 증가하였다. Oxic(1) 단계에서 질산화반응으로 인해 NH₄⁺-N은 거의 제거되었고 NO₃⁻-N농도는 증가하였다. 인의 활발한 섭취로 인해 PO₄³⁻-P농도는 감소하였으며 Alkalinity도 질산화반응으로 인해 감소하였다. Anoxic(2)는 글루코오스와 메탄올의 주입으로 인해 COD_{Cr}농도는 증가하였다가 탈질 및 인방출에 의해 감소되었다. Oxic(1)단계에서 생성된 NO₃⁻-N은 첨가되는 외부탄소원으로 인해 탈질반응이 일어나 감소하였다. Alkalinity도 탈질반응으로 인해 약간 증가하였다. 모의음식물 산발효액을 외부탄소원으로 넣은 경우에는 외부탄소원 자체에 NH₄⁺-N과 PO₄³⁻-P가 들어있어 다른 외부탄소원과는 Anoxic(2) 단계에서 약간 다른 양상을 나타내었다. 외부탄소원 유입에 의한 NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P, COD_{Cr}농도의 증가가 나타났으며, 유기물에 의한 탈질반응으로 NO₃⁻-N농도의 감소와 Alkalinity농도의 증가 그리고 인의 방출이 나타났다. Oxic(2) 단계에서는 외부탄소원에 포함되어 있던 NH₄⁺-N의 질산화반응으로 NH₄⁺-N농도의 감소 및 NO₃⁻-N농도의 증가와 인의 섭취가 있었다.

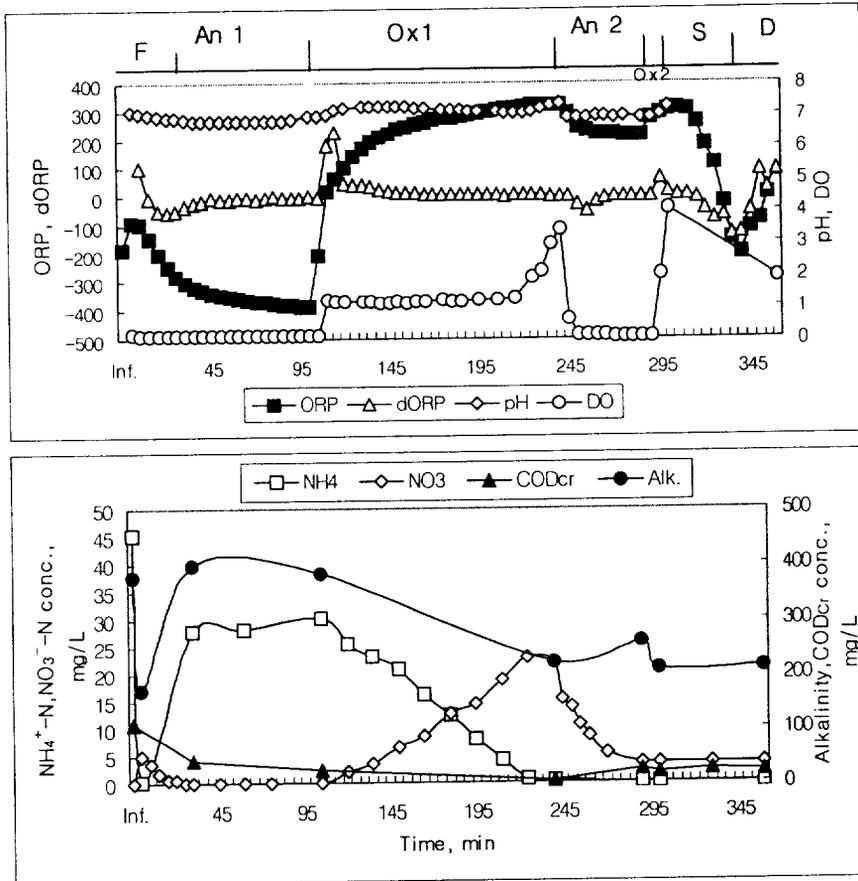


Fig. 3.17. Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameter with glucose adding (F: feeding, An1,2: anoxic 1,2, Ox1,2: oxic 1,2, S: settling, D: drawing).

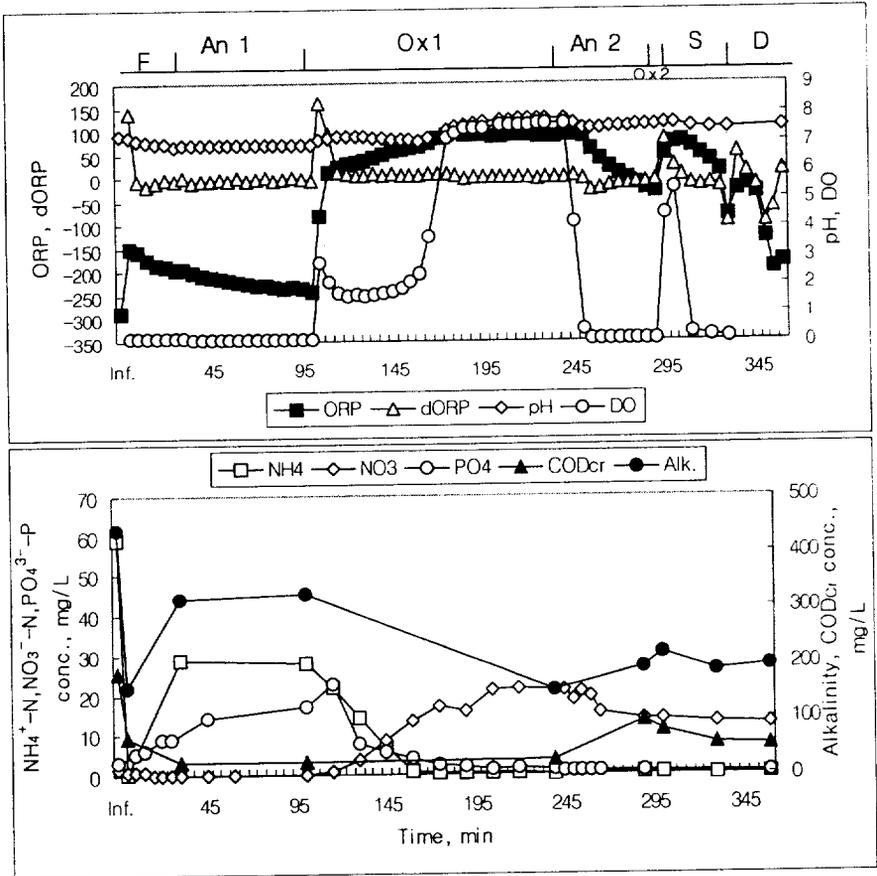


Fig. 3.18. Variation of ORP, ΔORP, DO, pH and other parameters with methanol adding (F: feeding, An1,2: anoxic 1,2, Ox1,2: oxic 1,2, S: settling, D: drawing).

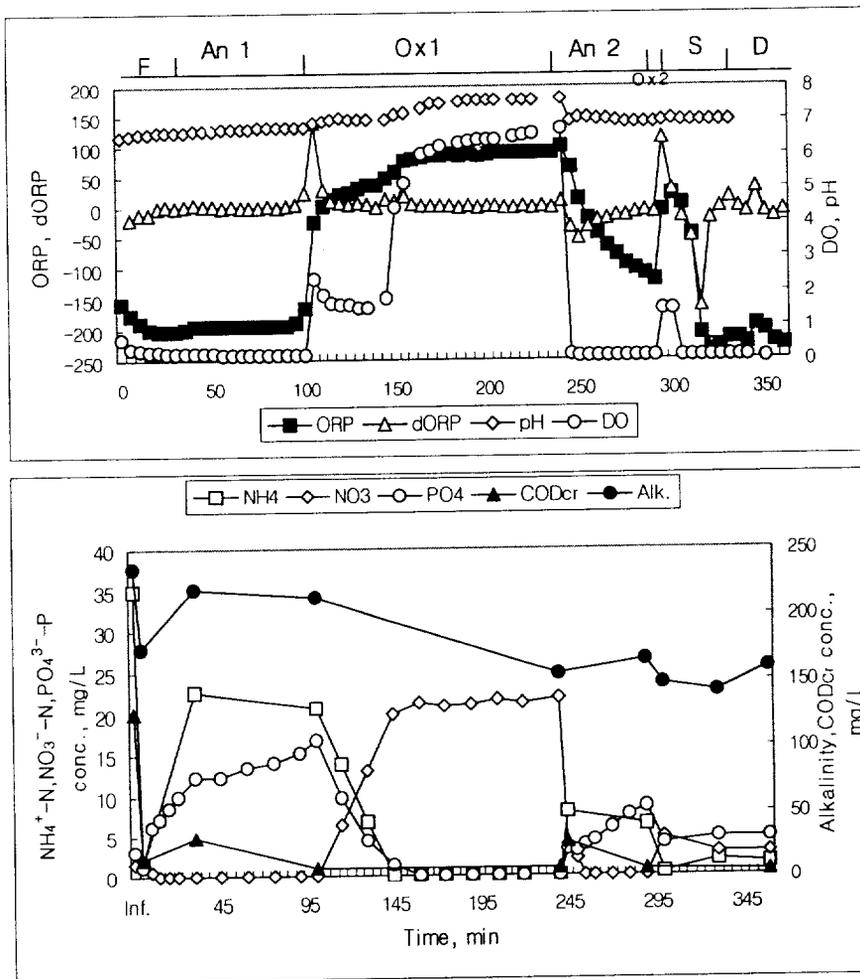


Fig. 3.19 Variation of ORP, Δ ORP, DO, pH and other parameters with synthetic food waste acid fermentant adding (F: feeding, An1,2: anoxic 1,2, Ox1,2: oxic 1,2, S: settling, D: drawing).

제4장 자동제어 AOAS SBR공정의 영양염류 처리특성

4.1 서론

외부탄소원의 주입 유무에 따른 AOAS SBR 공정의 영양염류 처리특성의 결과에서 나타났듯이 Time schedule에 의한 공정의 진행은 처리효율 면이나 경제적인 면에서 비효율적이다. 따라서 효과적인 처리를 위해서는 자동제어가 필요하다.

효과적인 공정제어의 요인들로는

- 1) 처리시스템은 간단해야 한다
- 2) 전기에너지의 사용의 최소화해야 한다
- 3) 시스템은 저렴하지만, 신뢰성 있어야 한다
- 4) 처리장 제어 시스템은 자동적으로 운전 가능해야 한다
- 5) 시스템은 기본적으로 원격제어가 가능해야 한다
- 6) 처리용량은 최대화되어야 한다
- 7) 시스템은 부하의 계절적 시간적 변동에 대처할 수 있어야 한다
- 8) 유입수 특성에 관계없이 높은 처리효율을 나타낼 것 등이다.

즉, 효과적인 공정제어는 간단하고 쉽게 공정의 상태를 실시간으로 파악할 수 있고, 또 그를 근거로 하여 실시간으로 제어할 수 있어야한다는 것이다.

생물학적 처리공정에서 공정의 상태를 실시간으로 나타낼 수 있는 것으로는 DO, pH, ORP 등이 있으며, 최근 이들을 이용한 공정제어 및 자동화가 활발히 연구되고 있다. 이들을 이용한 운전상태 감시 및 제어기법은 다음의 몇 개의 분야로 구분할 수 있다.

우선, 폭기조내의 DO를 일정하게 유지하여 부하율 변동에 따라 폭기량을 조절하는 방법이 있으며, 둘째 활성슬러지의 호흡율을 연속적으로 측정하여 부하율과 폭기량을 조절하는 방법이 있다. 또한 산화환원 전위차(oxidation-reduction potential, ORP)를 측정하여 폭기시간을 제어하는 방법이 있다.

본 연구에서는 최근의 활발한 연구동향과 ORP sensor의 정확성을 기초로 ORP를 이용한 공정제어 가능성을 검토하여 자동제어로 적용가능성을 고찰하였다.

4.2 실험방법 및 실험재료

4.2.1 실험장치 및 방법

자동제어 AOAS SBR 공정의 영양염류 제거특성을 고찰하기 위해 이용된 실험장치 및 시료의 조성은 외부탄소원의 주입에 따른 AOAS SBR 공정의 영양염류 제거특성에 이용되었던 장치 및 조성과 동일하였다.

본 연구에서 자동제어의 초점은 Anoxic(1) 단계에서 질산성질소가 없어지는 지점과 Oxic(1) 단계에서 암모니아성 질소가 없어지는 지점에 있다. 이들 지점과 Δ ORP와의 관계를 이용하여 자동제어를 수행하였다.

Oxic(1) 단계에서는 30분간 무시시간을 주었는데 이것은 무산소상태에서 호기상태로 될 때 급격한 ORP의 변동이 있어 이를 고려하기 위해서이다.

4.2.2 공정의 자동제어

1) 하드웨어구성

(1) 전체 시스템의 구현

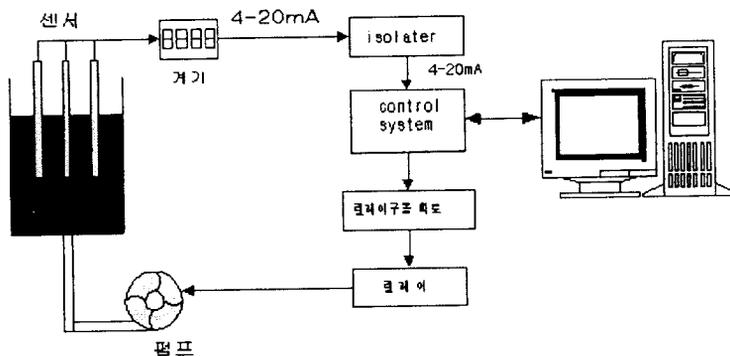


Fig. 4.1. Control system.

Fig. 4.1은 본 연구에서 구현된 제어시스템을 나타내고 있다. 센서에 의해 측정된 수조의 환경은 센서 지시기(Indicator)에 의해 시각적으로 표시된 후 isolater를 거쳐 AI(Analog Input) Card에 의해 측정된다. 마이크로프로세서(80320)에서 측정된 센서데이터는 rs-232c 통신으로 PC에 전달된다. 제어용 PC는 센서데이터를 실시간적으로 모니터링하며 펌프와 블로어를 ON/OFF하는 명령을 역시 rs-232c 통신으로 마이크로프로세서에 내리게 된다. 마이크로프로세서는 펌프의 ON/OFF 명령을 받아 릴레이를 구동하여 펌프와 블로어를 구동하게 된다.

(2) 센서

본 실험장치에 내장된 A/D 변환기는 반응조의 물리적 환경에 관련된 데이터를 실시간적으로 처리하기 위해 이용되며, 각각 8채널을 사용하고 있다. 반응조의 DO센서, ORP센서, pH센서 등으로부터 발생된 전기적 신호는 4-20 mA로 A/D변환기에 입력되어 약 22 μ s의 변환시간을 소요한 후, 디지털적인 양으로 변환되어 샘플링 시간마다 프로그램 루틴에서 처리된다. 이렇게 하여 반응조의 환경이 원칩 마이크로 컴퓨터로 입력된 후 원칩 마이크로 컴퓨터는 RS-232통신으로 PC로 데이터를 보내면 PC는 모든 데이터를 받아 일목 요연하게 모니터링해 준다.

현재 사용하고 있는 센서로서는 DO센서, ORP센서, pH센서를 사용하고 있고, A/D 변환기는 12비트의 분해능(resolution)을 가졌으며 각각은 0 ~ 4095 까지로 분해되어 측정되어진다.

(3) Control System

① CPU CARD

NAME : STD - C001C
POWER : DC 5V SINGLE
CPU : DS80C320-25MHz (0.16 μ SEC/STEP)
OSC : 24.576 MHz (F)
11.0592 MHz (HC)

REAL TIME CLOCK

: DS 12887A (년월일분초 + RAM + INTERNAL BATTERY)
EXTERNAL KEY BOARD & MONITOR
FND : ALPHA NUMERIC 8-DIGIT DISPLAY
KEY : 16 KEY INPUT
COM -1 : RS-232C(MAX232)
-2 : RS-485(SN75176BP)

② ANALOG INPUT CARD

NAME : STD-C002
POWER : DC 5V (INTERNAL DC/DC CONVERTER + 15V/-15V)
ADC : AD574(12BIT , CONVERT TIME 25 uS)
MULTIPLXER : HI1-506 (16BIT -15~+15V) * 3 = #48
CURRENT INPUT : 4~20 mA , 500 OHM INPUT
VOLTAGE INPUT : 2~10V , HIGHER THAN 20 MEGA OHM
SPECIAL : -10~ +10 UNIT INPUT RESISTER
센서값을 입력받기위해 사용한다.

③ MULTY I/O CARD

NAME : STD - C013A
POWER : DC 5V LOGIC CIRCUIT
DC 24V ISOLATED IN/OUTPUT CIRCUIT
INPUT : 16 CHANNEL ISOLATED INPUT
4mA INPUT CURRENT (5.6 K Ω)
APPLICATION : 16 DRY CONTACT INPUT + 16 RELAY CONTACT DRIVE
입출력 점수가 각각 16점 이하인 소규모 시스템 또는 RTU 에 적합
모터 RUN/STOP 감시 및 ON/OFF 제어하는데 사용

④ DAC Card

NAME : STD-C016
POWER : DC 15V
DAC : AD 7248 (12bit CMOS DAC With Output Amplifier and reference)
Blower 제어를 위해 사용한다.

2) 소프트웨어구성

본 연구에서는 반응조의 모니터링과 컨트롤을 위해 PC와 마이크로프로세서에 각각 소프트웨어를 구성하였다. PC 소프트웨어는 MMI(Man Machine Interface) tool인 CIMON을 사용하였으며 마이크로프로세서는 C51로 작성하였다.

(1) PC측 소프트웨어

PC측 소프트웨어 바탕화면은 Fig. 4. 2와 같다.

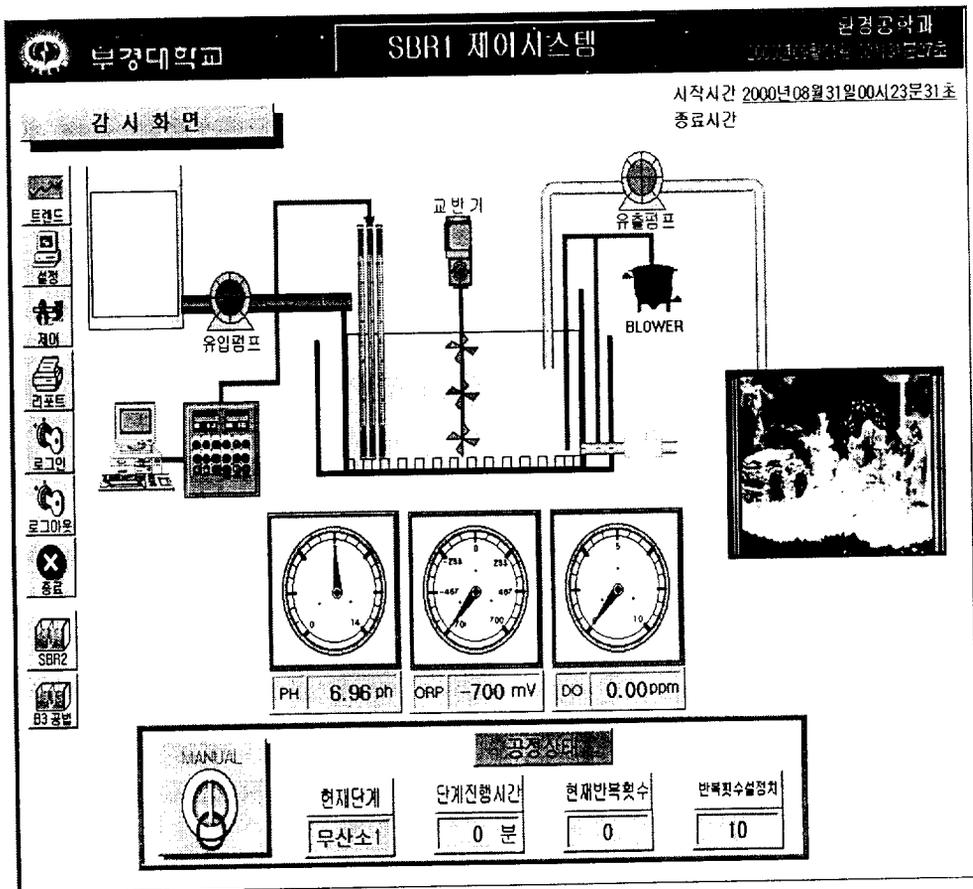


Fig.4.2. Schematic of SBR automatic control system.

(2) 마이크로프로세서측 소프트웨어

마이크로프로세서의 flow-chart은 Fig. 4.3과 같다. 프로그램의 실행을 위해 변수 및 레지스터, 통신 레지스터등을 초기화하고 PC측의 데이터 전송 신호가 있으면 인터럽트가 발생하여 통신인터럽트 루틴을 수행한다. 통신인터럽트 루틴은 센서 데이터를 입력받기 위한 A/D 변환 루틴과 이를 전송하는 루틴, 펌프를 구동하기 위한 펌프 데이터를 수신받는 루틴과 DAC를 위한 루틴으로 이루어져 있다.

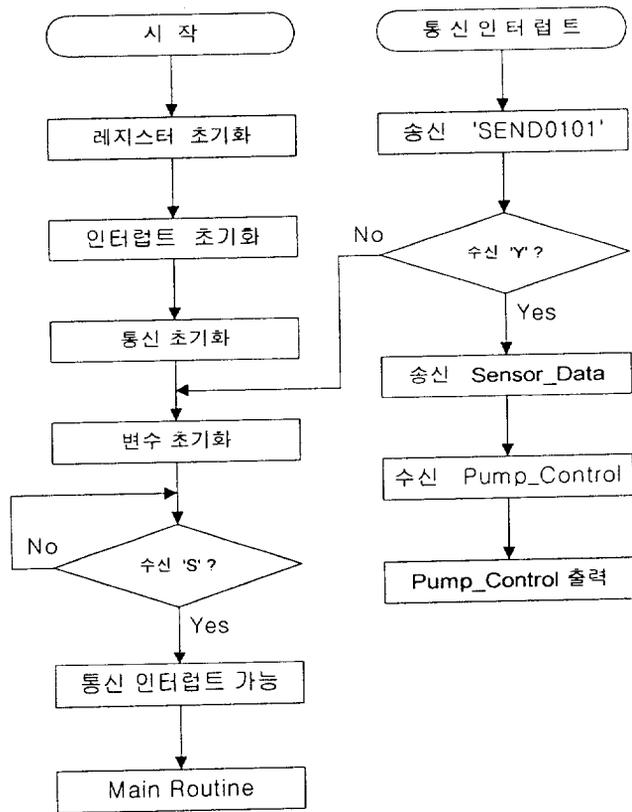


Fig. 4.3. Flowchart of microprocess.

4.3 결과 및 고찰

4.3.1 자동제어 조건 선정

자동제어 조건을 결정하기 위해서 글루코오스, 메탄올, 모의음식물 산발효액의 외부 탄소원을 주입하였을 때 질소농도변화와 ORP, Δ ORP(초기 ORP값과 5분 후 ORP값의 차이), DO, pH의 관계를 검토하였다.

먼저, Anoxic(1) 단계에서 제어의 초점은 질산성질소와 인의 방출을 들 수 있다. 질산성질소가 없어지는 점이 탈질이 완료되는 시점으로 좋은 제어point가 될 수 있다. 또한 그 지점 이후로 인의 방출이 활발히 일어나는 지점임을 나타낸다. 본 연구에서는 질산성 질소가 없어지는 지점에서 ORP, Δ ORP, DO, pH의 거동을 파악하여 가장 민감하게 반응하는 인자를 조사하였다. Fig. 4.4~4.6에는 Anoxic(1) 단계에서 질산성 질소와 ORP, Δ ORP, DO, pH의 관계를 나타내었다. 그래프에서 알 수 있듯이 ORP, Δ ORP, DO, pH는 모두 질산성 질소가 없어지는 점에서 일부 특이할 만한 거동을 나타내었다. 많은 연구자들이 말하는 bending point는 관찰하기 어려웠다. 탈질단계에서 그에 필요한 탄소원이 부족할 경우 변곡점은 나타나지 않는 경우가 있다고 보고 하였으나 본 연구에서는 질산성 질소가 완전히 제거되었음에도 bending point는 명확하지 않았다. 오히려 질산성 질소가 완전히 제거되고 난 후에 그 비슷한 점이 나타났다. 따라서 본 연구에서는 다른 관점으로 접근하였다. 이 단계가 Anoxic 단계이므로 DO는 너무 미세한 차이를 보여 측정상 어려움이 있을 것으로 판단되고 pH도 아주 민감한 반응을 보였으나 미세한 차이를 나타내어 측정상 어려움이 있을 것으로 여겨졌다.

ORP는 질산성 질소의 감소속도에 맞추어 감소하는 경향을 보였으며 이를 근거로 Δ ORP를 적용하였을 때 아주 민감한 반응을 나타내었다. 따라서, 본 연구에서 제어인자로 Δ ORP를 선택하여 이후 실험을 진행하였다. 질산성 질소와 Δ ORP의 관계에서 질산성질소농도가 0 mg/L 가 되는 점에서 Δ ORP 값은 -10 보다 큰 값을 나타내었다. 이는 이(2001b)의 제어점과 같은 결과를 나타내었다. 이 (2001b)의 경우 Anoxic(1) 단계에서 질산성질소의 초기농도가 본 연구에서 보다 높은 20 mg/L 였으며 본 연구의 Anoxic(1) 단계에서 질산성질소의 초기농도는 10 mg/L 이하였다. 따라서 초기 질산성질소 농도에 큰 영향없이 Δ ORP 값이 -10보다 큰 값을 나타낼때가 제어점이라는 결론을 얻을 수 있었다.

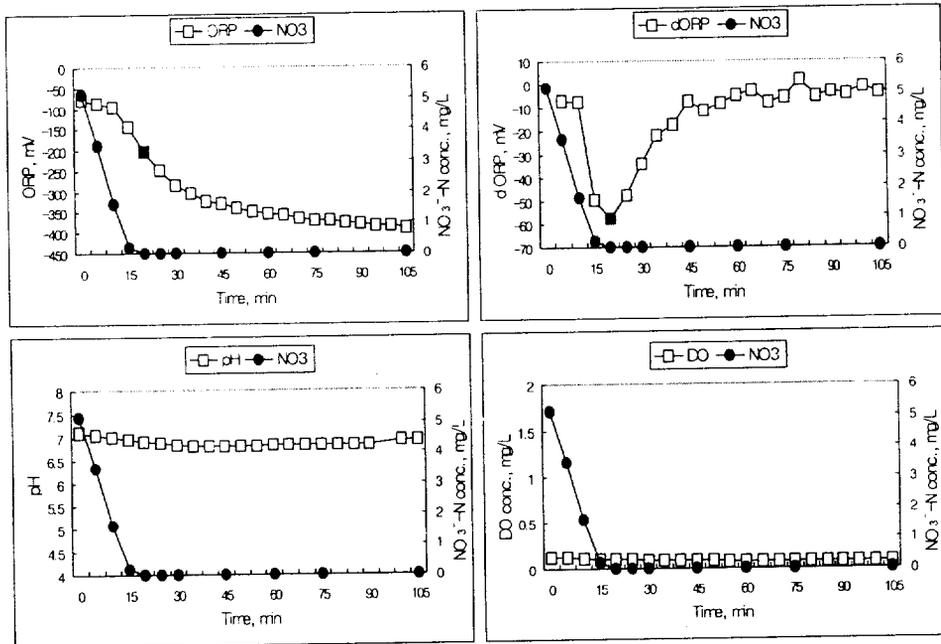


Fig. 4.4. Relationship between NO_3^- -N and ORP, Δ ORP, DO, pH in anoxic(1) with glucose adding.

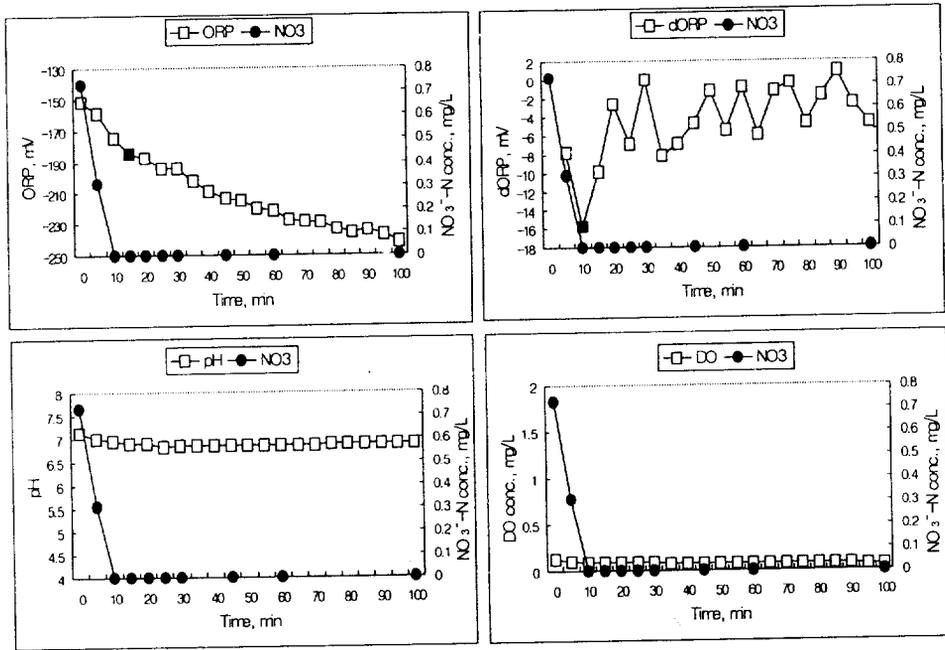


Fig. 4.5. Relationship between NO_3^- -N and ORP, Δ ORP, DO, pH in anoxic(1) with methanol adding.

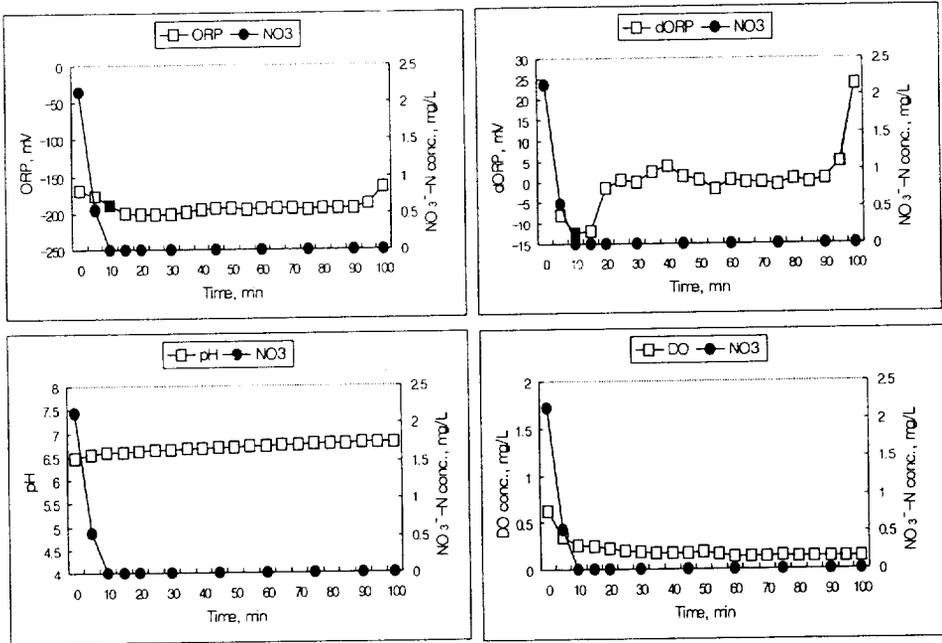


Fig. 4.6. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and ORP, Δ ORP, DO, pH in anoxic(1) with synthetic food waste acid fermentant adding.

Oxic(1) 단계에서는 암모니아성 질소에 제어 초점을 맞추어 암모니아성 질소농도와 ORP, Δ ORP, DO농도, pH와의 관계를 고찰하였다. Fig. 4.7~4.9는 외부탄소원 주입시 Oxic(1) 단계에서 암모니아성 질소농도와 ORP, Δ ORP, DO농도, pH의 거동을 나타내었다.

Oxic 단계에서 자동제어를 통해 불필요한 폭기시간을 단축시킬수 있다면 처리효율을 떠나서 비용적인 면에서 큰 효율성을 확보할 수 있으므로 많은 연구자들이 DO농도, ORP, pH 등의 제어인자를 찾기 위해 노력하고 있다.

많은 연구자들이 Oxic(1) 단계에서도 ORP 값의 bending point의 출현을 보고하였지만 본 연구에서는 명확하지 않았다. Oxic 단계에서는 오히려 pH나 DO농도의 거동이 암모니아질소 농도의 거동과 일치하는 점이 많은 것처럼 나타났다.

그러나 Oxic(1) 단계에서도 ORP와 암모니아성 질소농도의 관계는 밀접한 관계를

보였다. 질산화가 일어나는 동안은 ORP값이 꾸준히 증가하다가 질산화가 종료되는 시점에서 ORP값은 약간 감소하는 값을 보였다. 이를 Δ ORP값으로 적용시 그 값이 '(-)'로 되는 시점이 암모니아성 질소가 완전히 제거되는 시점이었다. 이 결과 역시 이 (2001b)의 결과와 정확히 일치하였다.

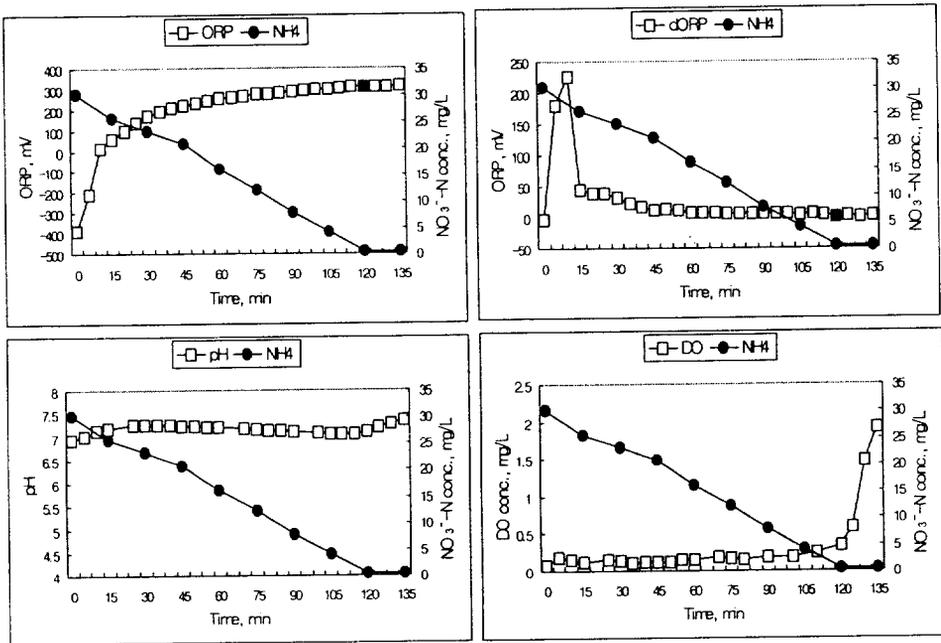


Fig. 4.7. Relationship between $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and ORP, Δ ORP, DO, pH in ox(1) with glucose adding.

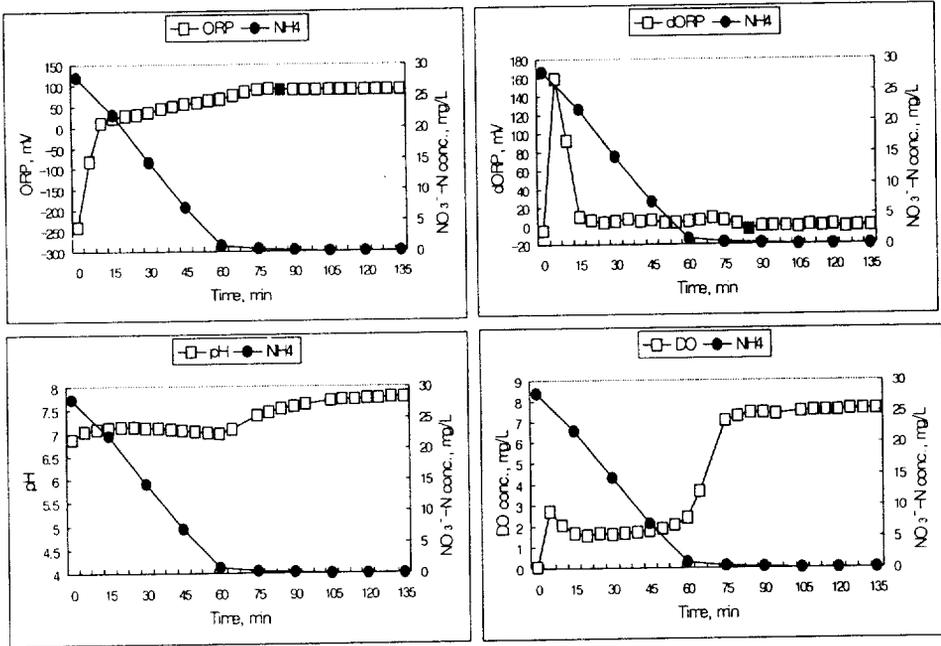


Fig. 4.8. Relationship between $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and ORP, Δ ORP, DO, pH
in oxic(1) with methanol adding.

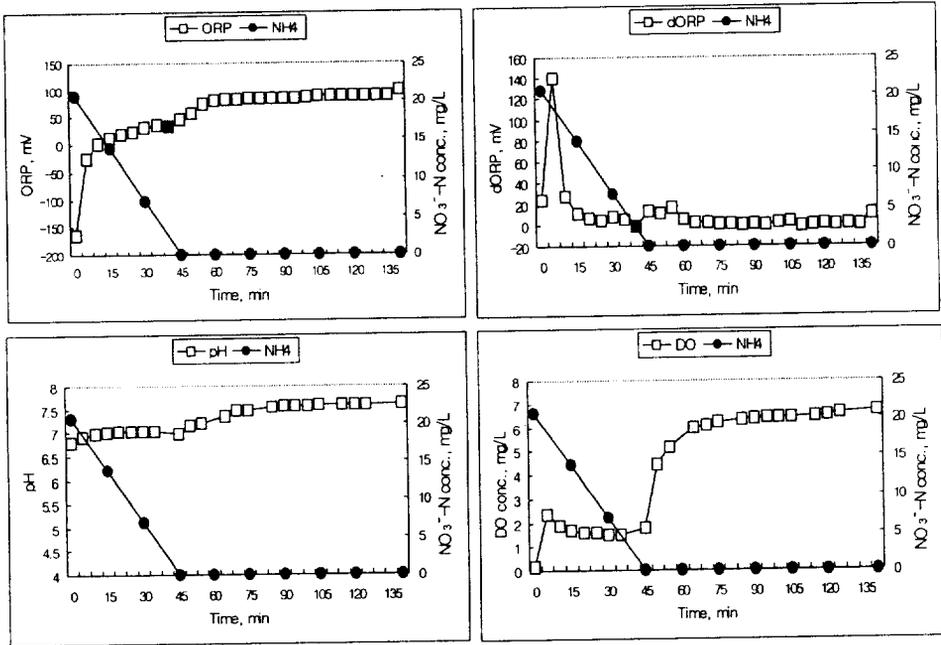


Fig. 4.9. Relationship between $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and ORP, Δ ORP, DO, pH in oxic(1) with synthetic food waste acid fermentant adding.

4.3.2 자동제어 결과

Anoxic(1) 단계의 제어점 $\Delta ORP < -10$, Oxid(1) 단계의 제어점 $\Delta ORP < 0$ 으로 자동 제어 한 후 운전한 결과 처리수의 농도 및 제거효율을 Fig. 4.10~4.13에 나타내었다.

자동제어를 하였을 경우, Fig.4.10에서 보여지는 바와 같이 유출수의 COD_{Cr} 농도는 평균 25.1 mg/L정도였으며 제거효율은 자동제어를 하지 않은 경우보다 0.4%정도 향상된 평균 89.2%의 제거효율을 보였다. Fig.4.11의 암모니아성 질소의 경우는 자동제어 유무에 큰 차이없이 98% 이상의 안정적인 값을 얻을 수 있었다. Fig.4.10에서 보여지는 바와 같이 TN의 경우, 유출수의 농도가 평균 6.3 mg/L 정도로 안정적인 값을 얻을 수 있었고 제거효율면에서도 자동제어를 하지 않은 경우보다 평균8%정도 향상된 87%의 값을 얻을 수 있었다. Fig.4.13에서 보여지는 바와 같이 TP의 경우는 유출수 농도가 0.6 mg/L 정도로 91%의 제거효율을 얻을 수 있었다. 이것은 자동제어를 하지 않았을 때보다 평균 24%정도 향상된 결과이다.

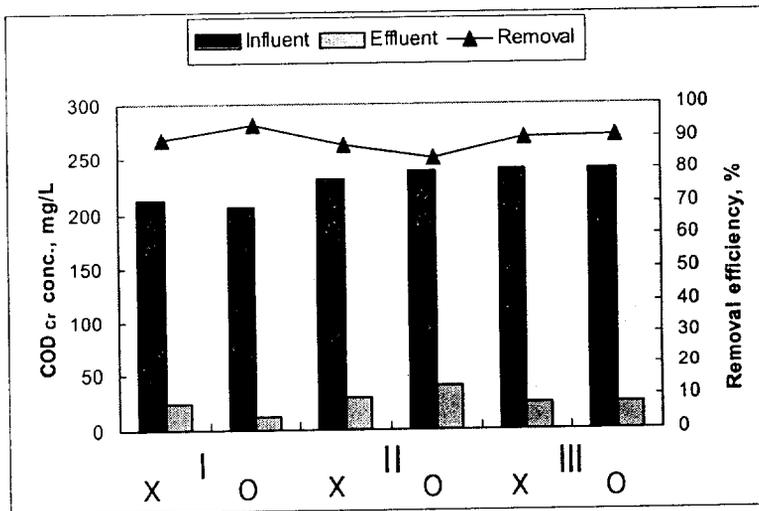


Fig. 4.10. The removal efficiency of COD_{Cr} with/without auto control
 (I : Glucose, II : Methanol, III : Synthetic food waste acid fermentant)
 (X : without auto control, O : with auto control).

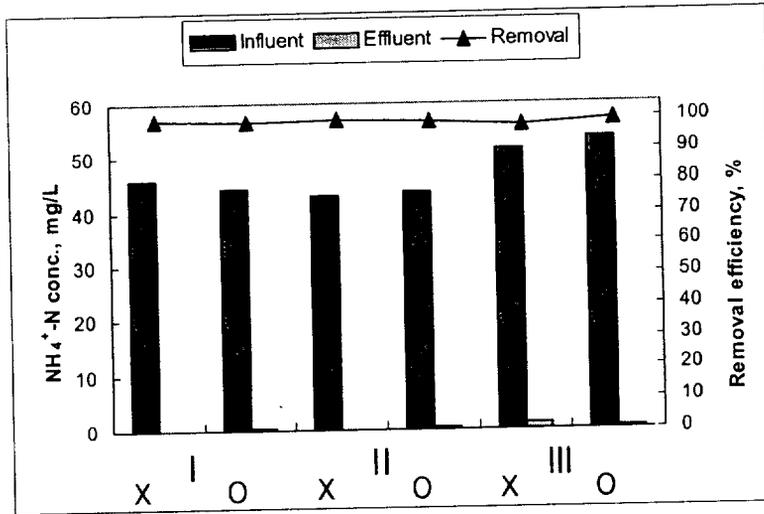


Fig. 4.11. The removal efficiency of NH₄⁺-N with/without auto control (I : Glucose, II : Methanol, III : Synthetic food waste acid fermentant) (X : without auto control, O : with auto control).

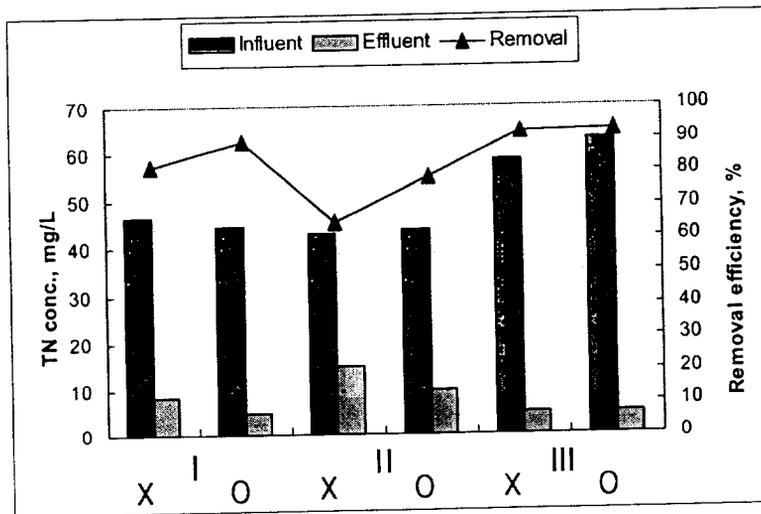


Fig. 4.12. The removal efficiency of TN with/without auto control (I : Glucose, II : Methanol, III : Synthetic food waste acid fermentant) (X : without auto control, O : with auto control).

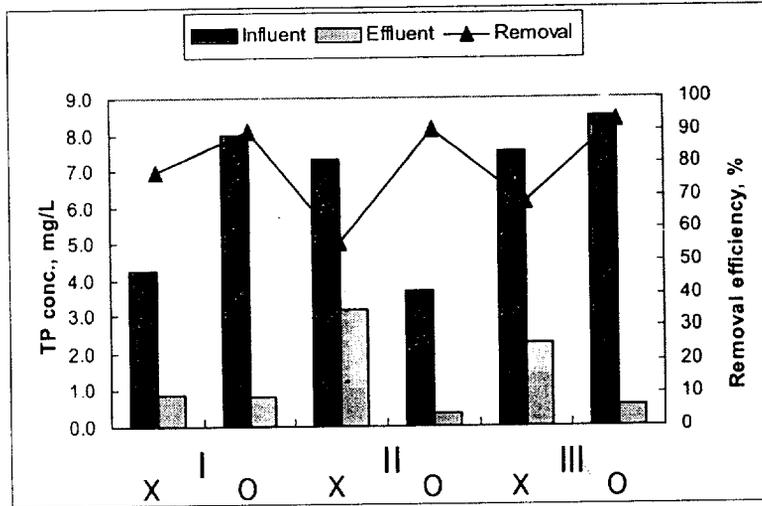


Fig. 4.13. The removal efficiency of TP with/without auto control
 (I : Glucose, II : Methanol, III : Synthetic food waste acid fermentant)
 (X : without auto control, O : with auto control).

Fig. 4.14와 4.15는 자동제어를 실시한 후 Time schedule에 의한 운전시와 비교하여 단축된 시간을 나타내었다. Fig.4.14에서 보여지는 바와 같이 자동제어를 실시한 결과 Anoxic(1) 단계에서는 평균 61-67분까지 운전시간을 절약할 수 있었고, Fig.4.15에서 Oxic(1) 단계에서는 평균 26-52분까지 운전시간을 절약할 수 있었다. 이것은 각각 60~66%, 19~38%의 체류시간 절감을 나타내는 것이다. 이 결과는 Yu 등(1996)의 연속유입 SBR공정의 실시간 제어를 통해 각각 15.5%, 45%의 절감효과가 있었다는 결과와 유사하며, 이(2001b)의 31~66%의 폭기 에너지 절감효과가 있었다는 결과와도 비슷하였다.

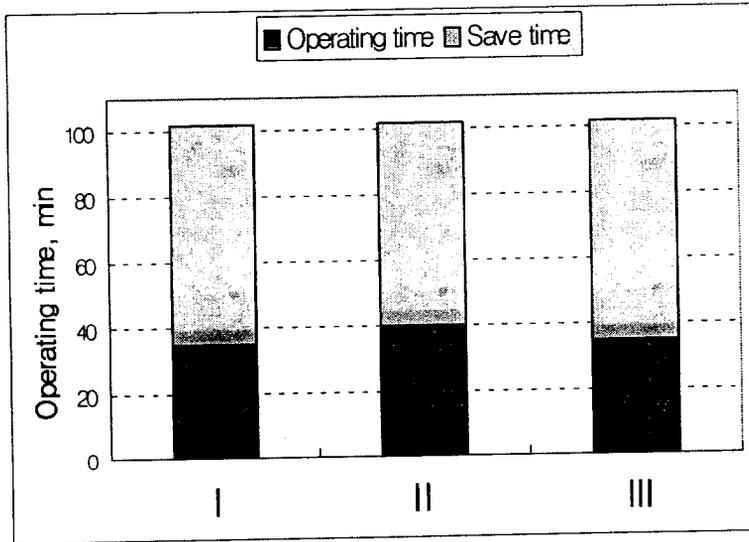


Fig. 4.14. Comparison of operating time in anoxic(1) with external carbon sources (I : Glucose, II : Methanol, III : Synthetic food waste acid fermentant).

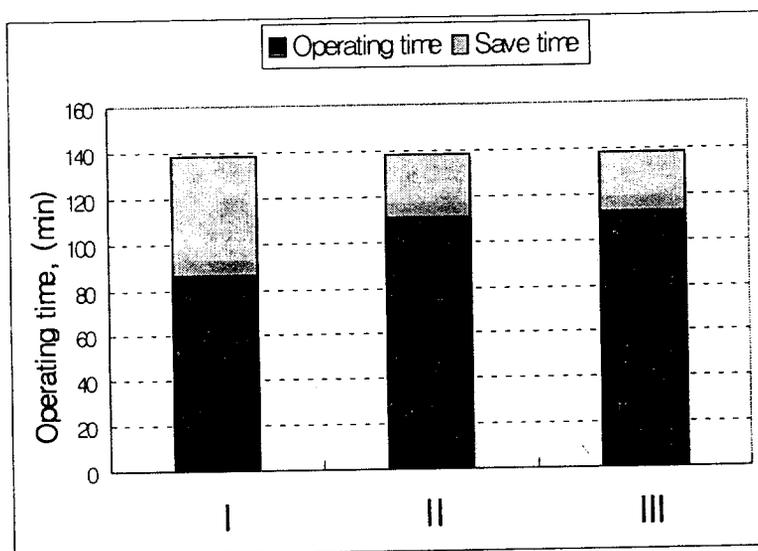


Fig. 4.15. Comparison of operating time in oxic(1) with external carbon sources (I : Glucose, II : Methanol, III : Synthetic food waste acid fermentant).

제5장 모델에 의한 최적설계 인자도출

5.1 서론

우리나라와 같이 하수내의 C/N 비가 낮은 경우, 만족할만한 처리수질을 얻기 위하여 메탄올, 아세테이트, 에탄올, 슬러지 가수분해 부산물, 음식물쓰레기 산발효액 등의 외부탄소원을 주입하는 경우가 많다.

호기구간의 폭기와 더불어 외부탄소원의 주입은 하수처리장의 운전비용에서 큰 부분을 차지한다. 따라서, 안정적인 처리수를 얻을 수 있는 범위내에서 폭기와 외부탄소원의 주입량을 조절하는 것은 중요하다. 아울러 영양염류를 제거하기 위한 생물학적 공정은 상호 유기적이기 때문에 발견적 접근법(Heuristic approach)으로 최적공정을 찾는 것은 매우 어렵다. 그래서 안정적인 처리수 또는 최소의 외부탄소원 주입량 등의 최적공정을 찾을 때 종종 모델에 기초한 접근법(model-based approach)을 이용하게 된다.

본 연구에서는 외부탄소원의 주입 유무에 따른 실험결과를 토대로 Parameter 값을 얻은 후 모델링을 수행하여 AOAS SBR 공정의 최적화를 이루고자 하였다. 모델링을 수행하기 위해 1995년 IAWQ(International Association on Water Quality)에 의해 발표된 (Activated Sludge Model No. 2)을 기초으로 하였다(Gujer *et al.*, 1995). ASM No. 2모델의 경우는 탈질 속도와 인방출 속도만으로 기질경쟁관계를 나타내고 있다. 그러나, 혐기상태에서 COD를 섭취하여 미생물내에 인이 저장되고 용해성분 PO_4 를 방출시에 질산성질소의 농도가 높아지면 인 방출이 억제되므로 본 연구에서는 인방출 속도식에 질산성 질소에 의한 인방출 억제항을 추가하여 해석을 시도하였다. 따라서 본 연구에서 제안된 모델은 인제거시 질산성 질소의 영향을 추가하고 화학적 침전을 고려하지 않은 모델이다.

5.2 외부탄소원을 주입하지 않은 경우

5.2.1 장치 모식도

본 연구에 사용된 장치모식도는 아래 Fig. 5.1과 같다.

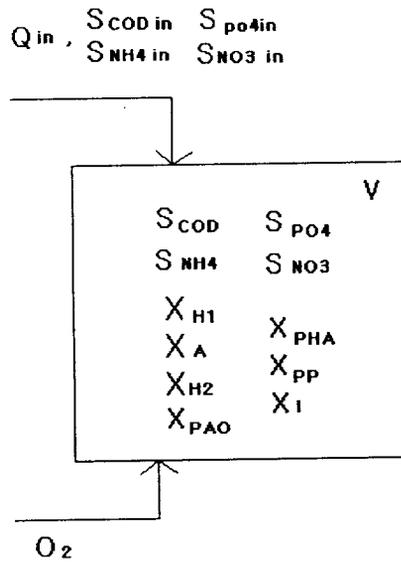


Fig. 5.1. Schematic of SBR.

5.2.2 물질 수지식

반응조는 완전혼합반응조로 간주하며, 각 물질에 대한 비정상상태의 물질수지식은 ASM No. 2에서 제시된 바와 같이 식 ①~⑫ 와 같다.

① COD 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{d\text{COD}}{dt} = \frac{Q_{in} * \text{COD}_{in}}{V} - \frac{1}{Y_{H1}} * r_1 - \frac{1}{Y_{H2}} * r_3 - r_7 + (1-f) * (r_4 + r_5 + r_6 + r_{10})$$

② NH₄-N 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{d\text{NH}_4}{dt} = \frac{Q_{in} * \text{NH}_4_{in}}{V} - (i_{xn} + \frac{1}{Y_A}) * r_2 - i_{xn} * (r_1 + r_3)$$

③ NO_3^- -N 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{d\text{NO}_3}{dt} = \frac{Q_{in} * \text{NO}_3_{in}}{V} + \frac{1}{Y_A} * r_2 - \frac{1}{2.86 Y_{H_2}} * r_3$$

④ PO_4^{3-} -P 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{d\text{PO}_4}{dt} = \frac{Q_{in} * \text{PO}_4_{in}}{V} + i_{xp} * (r_1 + r_2 + r_3 + r_9) - r_8 + Y_{\text{PO}_4} * r_7$$

⑤ X_{PHA} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{PHA}}}{dt} = r_7 - Y_{\text{PHA}} * r_8 - \frac{1}{Y_{\text{PAO}}} * r_9 - r_{12}$$

⑥ X_{PP} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{PP}}}{dt} = r_8 - Y_{\text{PO}_4} * r_7 - r_{11}$$

⑦ X_{HI} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{HI}}}{dt} = r_1 - r_4$$

⑧ X_A 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_A}{dt} = r_2 - r_5$$

⑨ X_{H_2} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{H}_2}}{dt} = r_3 - r_6$$

⑩ X_{PAO} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{PAO}}}{dt} = r_9 - r_{10}$$

⑪ X_I 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_I}{dt} = f*(r_4 + r_5 + r_6 + r_{10})$$

⑫ O_2 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dO_2}{dt} = K_{La}*(C_s - C) - \frac{1 - Y_{HI}}{Y_{HI}}*r_1 - \frac{4.57 - Y_A}{Y_A}*r_2 - Y_{PHA}*r_8 - \rho_1*r_9$$

5.2.3 속도 방정식

각 물질에 대한 속도방정식은 ASM No. 2에서 제시된 바와 같이 아래와 같다. 여기서, 식⑦은 혐기상태에서 질산성 질소농도에 따른 인방출 억제항을 추가한 수정된 속도식이다. 또한 모델에 사용되는 각 파라메타의 값은 Table 5.1에 나타내었다.

① Aerobic growth of X_{HI}

$$r_1 = \mu_{HI} \left(\frac{S_{COD}}{K_s + S_{COD}} \right) \left(\frac{S_o}{K_{OH} + S_o} \right) X_{HI}$$

② Aerobic growth of X_A

$$r_2 = \mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH1} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_o}{K_{OA} + S_o} \right) X_A$$

③ Anoxic growth of X_{H2}

$$r_3 = \mu_{H2} \left(\frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \right) \left(\frac{S_{COD}}{K_{COD} + S_{COD}} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_o} \right) X_{H2}$$

④ Lysis of X_{HI}

$$r_4 = b_H X_{HI}$$

⑤ Lysis of X_A

$$r_5 = b_A X_{HA}$$

⑥ Lysis of X_{H2}

$$r_6 = b_H X_{H2}$$

⑦ Anaerobic storage of PHA

$$r_7 = q_{PHA} * \left(\frac{COD}{K_s + COD} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}{K_{PP} + \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}} \right) * \left(\frac{K_{NO3}}{NO_3 + K_{NO3}} \right) * X_{PAO}$$

⑧ Aerobic storage of X_{PP}

$$r_8 = q_{PP} * \left(\frac{O}{K_{OH} + O} \right) * \left(\frac{PO_4}{K_{PO4} + PO_4} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}{K_{PHA} + \frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}} \right) * \left(\frac{K_{max} - \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}{K_{IPP} + \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}} \right) * X_{PAO}$$

⑨ Aerobic growth of X_{PAO}

$$r_9 = \mu_{PAO} * \left(\frac{O}{K_{OH} + O} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}{K_{PHA} + \frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}} \right) * \left(\frac{PO_4}{K_{PO4} + PO_4} \right) * X_{PAO}$$

⑩ Lysis of X_{PAO}

$$r_{10} = b_{PAO} X_{PAO}$$

⑪ Lysis of X_{PP}

$$r_{11} = b_{PP} X_{PP}$$

⑫ Lysis of X_{PHA}

$$r_{12} = b_{PHA} X_{PHA}$$

Table 5.1 Used parameter values in model as external carbon sources not added

Parameter	Value	Unit	Parameter	Value	Unit
Y_{HI}	0.44	gVSS /gCOD	Q_{PHA}	0.00501	min ⁻¹
Y_A	0.17	gVSS/gN	Q_{PP}	0.0015	min ⁻¹
Y_{H2}	0.44	gVSS /gCOD	b_H	0.000035	min ⁻¹
Y_{PHA}	0.20	gCOD/gP	b_A	0.000035	min ⁻¹
Y_{PO4}	0.44	gP/gCOD	b_{PHA}	0.00007	min ⁻¹
Y_{PAO}	0.44	gVSS /gCOD	b_{PAO}	0.00007	min ⁻¹
i_{XN}	0.086		b_{PP}	0.00007	min ⁻¹
i_{XP}	0.02		f	0.2	
K_{NH4}	1	mg/L	ρ_1	0.60	gO ₂ /gPAO
K_{NO3}	0.5	mg/L			
K_{OH}	0.2	mg/L			
K_{OA}	0.4	mg/L			
K_S	10	mg/L			
K_{PP}	0.01	mg/L			
K_{PHA}	0.01	mg/L			
K_{max}	0.34	mg/L			
K_{IPP}	0.02	mg/L			
K_{PO4}	0.01	mg/L			

5.3 외부탄소원을 주입한 경우

5.3.1 장치 모식도

본 모델은 외부탄소원을 주입하지 않은 경우와 동일하게 ASM No. 2를 기본으로 하여 수행하였으며, 장치모식도는 Fig. 5.2와 같다.

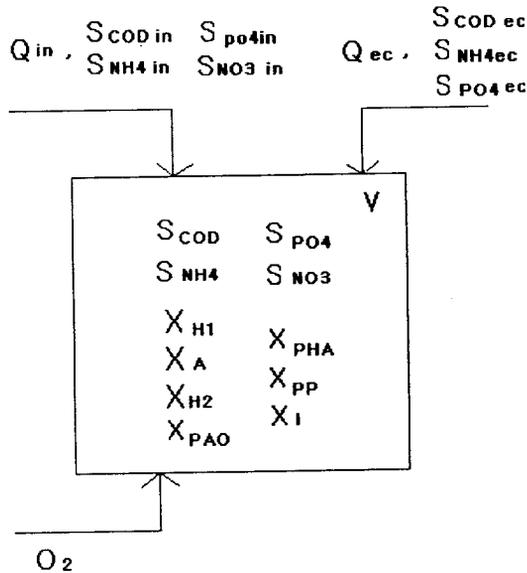


Fig.5.2 Schematic of SBR (with External carbon sources).

5.3.2 물질 수지식

반응조는 완전혼합반응조로 간주하며, 각 물질에 대한 비정상 상태의 물질수지식은 다음과 같다.

① COD 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dCOD}{dt} = \frac{Q_{in} * COD_{in}}{V} - \frac{1}{Y_{H1}} * r_1 - \frac{1}{Y_{H2}} * r_3 + (1-f) * (r_4 + r_5 + r_6 + r_{10}) + \frac{Q_{ec} * COD_{ec}}{V} - r_7$$

② $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{d\text{NH}_4}{dt} = \frac{Q_{in} * \text{NH}_4_{in}}{V} - \left(i_{xn} + \frac{1}{Y_A} \right) * r_2 - i_{xn} * (r_1 + r_3) + \frac{Q_{ec} * \text{NH}_4_{ec}}{V}$$

③ $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{d\text{NO}_3}{dt} = \frac{Q_{in} * \text{NO}_3_{in}}{V} + \frac{1}{Y_A} * r_2 - \frac{1}{2.86 Y_{H_2}} * r_3$$

④ $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{d\text{PO}_4}{dt} = \frac{Q_{in} * \text{PO}_4_{in}}{V} + i_{xp} * (r_1 + r_2 + r_3 + r_9) - r_8 + Y_{\text{PO}_4} * r_7 + \frac{\text{PO}_4_{ec} * Q_{ec}}{V}$$

⑤ X_{PHA} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{PHA}}}{dt} = r_7 - Y_{\text{PHA}} * r_8 - \frac{1}{Y_{\text{PAO}}} * r_9 - r_{12}$$

⑥ X_{PP} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{PP}}}{dt} = r_8 - Y_{\text{PO}_4} * r_7 - r_{11}$$

⑦ X_{HI} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{HI}}}{dt} = r_1 - r_4$$

⑧ X_A 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_A}{dt} = r_2 - r_5$$

⑨ X_{H_2} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{\text{H}_2}}{dt} = r_3 - r_6$$

⑩ X_{PAO} 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_{PAO}}{dt} = r_9 - r_{10}$$

⑪ X_I 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dX_I}{dt} = f \cdot (r_4 + r_5 + r_6 + r_{10})$$

⑫ O_2 의 비정상상태 물질 수지식

$$\frac{dO_2}{dt} = K_{La} \cdot (C_S - C) - \frac{1 - Y_{HI}}{Y_{HI}} \cdot r_1 - \frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot r_2 - Y_{PHA} \cdot r_8 - \rho_l \cdot r_9$$

5.3.3 속도 방정식

각 물질에 대한 속도방정식은 다음과 같다. 여기서 Table 5.2은 모델에 사용되는 각 파라메타의 값을 나타낸다.

① Aerobic growth of X_{HI}

$$r_1 = \mu_{HI} \left(\frac{S_{COD}}{K_s + S_{COD}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) X_{HI}$$

② Aerobic growth of X_A

$$r_2 = \mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH1} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_A$$

③ Anoxic growth of X_{H2}

$$r_3 = \mu_{H2} \left(\frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \right) \left(\frac{S_{COD}}{K_{COD} + S_{COD}} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) X_{H2}$$

④ Lysis of X_{HI}

$$r_4 = b_H X_{HI}$$

⑤ Lysis of X_A

$$r_5 = b_A X_{HA}$$

⑥ Lysis of X_{H2}

$$r_6 = b_H X_{H2}$$

⑦ Anaerobic storage of PHA

$$r_7 = q_{PHA} * \left(\frac{COD}{K_s + COD} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}{K_{PP} + \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}} \right) * \left(\frac{K_{NO3}}{NO_3 + K_{NO3}} \right) * X_{PAO}$$

⑧ Aerobic storage of X_{PP}

$$r_8 = q_{PP} * \left(\frac{O}{K_{OH} + O} \right) * \left(\frac{PO_4}{K_{PO4} + PO_4} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}{K_{PHA} + \frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}} \right) * \left(\frac{K_{max} - \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}{K_{IPP} + \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}} \right) * X_{PAO}$$

⑨ Aerobic growth of X_{PAO}

$$r_9 = \mu_{PAO} * \left(\frac{O}{K_{OH} + O} \right) * \left(\frac{\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}{K_{PHA} + \frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}} \right) * \left(\frac{PO_4}{K_{PO4} + PO_4} \right) * X_{PAO}$$

⑩ Lysis of X_{PAO}

$$r_{10} = b_{PAO} X_{PAO}$$

⑪ Lysis of X_{PP}

$$r_{11} = b_{PP} X_{PP}$$

⑫ Lysis of X_{PHA}

$$r_{12} = b_{PHA} X_{PHA}$$

Table 5.2 Used parameter values in model as external carbon sources added

Parameter	Value	Unit	Parameter	Value	Unit
Y_{H1}	0.44	gVSS /gCOD	Q_{PHA}	0.00501	min ⁻¹
Y_A	0.17	gVSS/gN	Q_{PP}	0.0015	min ⁻¹
Y_{H2}	0.44	gVSS /gCOD	b_H	0.000035	min ⁻¹
Y_{PHA}	0.20	gCOD/gP	b_A	0.000035	min ⁻¹
Y_{PO4}	0.44	gP/gCOD	b_{PHA}	0.00007	min ⁻¹
Y_{PAO}	0.44	gVSS /gCOD	b_{PAO}	0.00007	min ⁻¹
i_{XN}	0.086		b_{PP}	0.00007	min ⁻¹
i_{XP}	0.02		f	0.2	
K_{NH1}	1	mg/L	ρ_1	0.60	gO ₂ /gPAO
K_{NO3}	0.5	mg/L			
K_{OH}	0.2	mg/L			
K_{OA}	0.4	mg/L			
K_S	10	mg/L			
K_{PP}	0.01	mg/L			
K_{PHA}	0.01	mg/L			
K_{max}	0.34	mg/L			
K_{IPP}	0.02	mg/L			
K_{PO4}	0.01	mg/L			

5.4 결과 및 고찰

5.4.1 외부탄소원을 주입하지 않은 경우

외부탄소원의 주입이 주입하지 경우, Fig. 5.3~5.6에 각각 유기물질, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 그리고 용존산소에 대한 모델링 결과와 실측값의 비교하여 나타내었다. 이때, 유입수의 성상은 COD_{Cr}농도 192 mg/L, T-N농도 52.4 mg/L 였다. 수리학적 체류시간은 10시간 이었다.

Table 5.1에 나타난 parameters를 사용한 모델링을 수행하였을 때, 유기물, 암모니아성 질소, 질산성 질소의 경우는 실측값이 모델링값과 비교적 일치하였다. 용존산소의 경우, 경향은 일치하였으나 Oxic(1) 단계에서 초기 DO가 모델링 값보다 높게 측정되는데 이는 Anoxic(1) 단계까지 활성이 약화되어 있던 질산화 미생물들이 미처 활성을 띠지 못했기 때문에 산소소모가 적었던 점과 산기석과 DO meter의 위치에 따른 영향으로 사료된다.

모델링 결과 외부탄소원을 주입하지 않았을 때 $\mu_{H1} = 0.4464 \text{ d}^{-1}$, $\mu_A = 0.1872 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{H2} = 0.1152 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{PAO} = 1.008 \text{ d}^{-1}$ 로 나타났다.

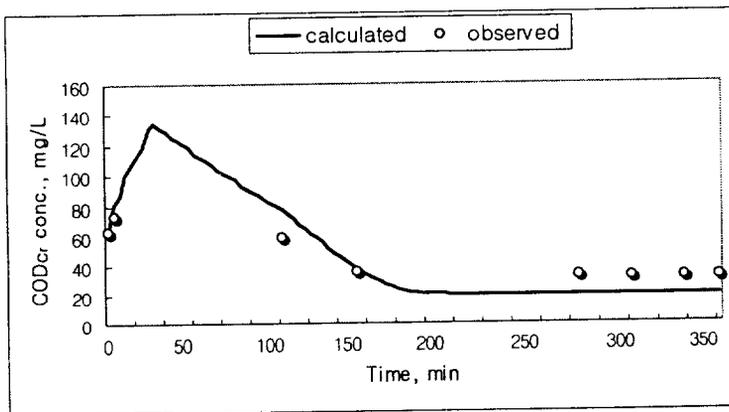


Fig. 5.3. Comparison between observed and calculated COD_{Cr} concentration.

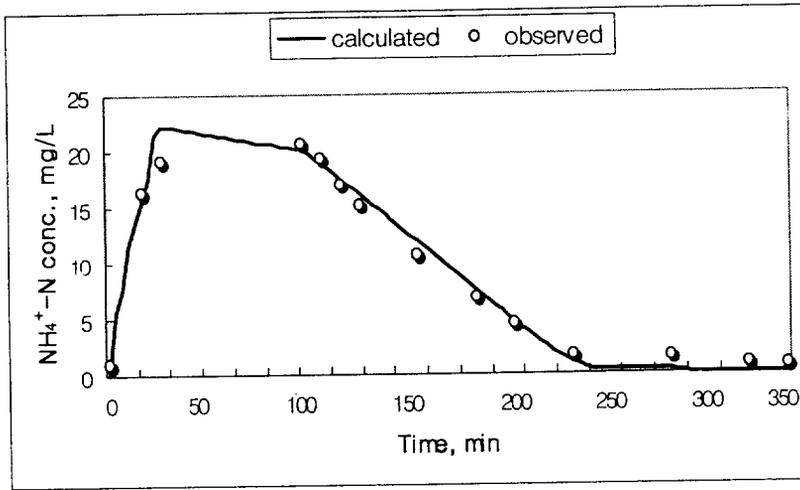


Fig. 5.4. Comparison between observed and calculated NH₄⁺-N concentration.

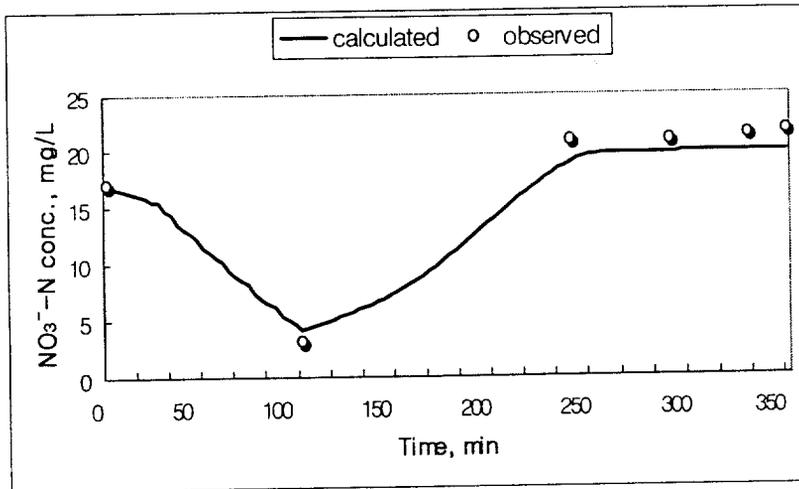


Fig. 5.5. Comparison between observed and calculated NO₃⁻-N concentration.

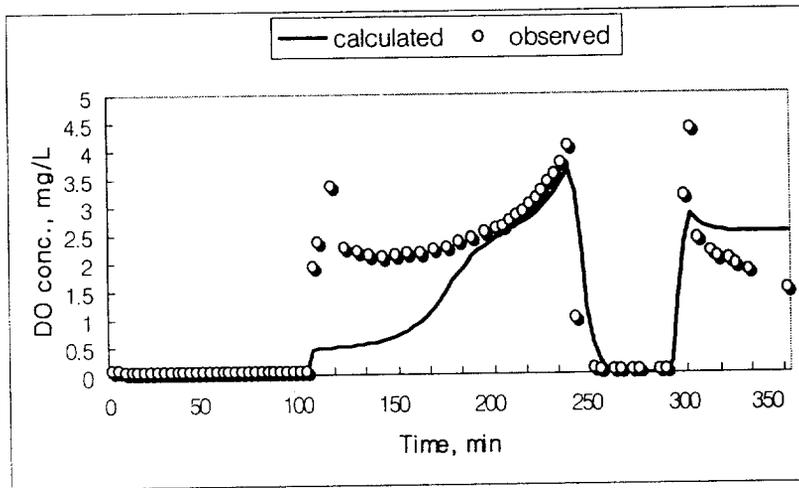


Fig. 5.6. Comparison between observed and calculated DO concentration.

5.4.2 외부탄소원의 주입이 있는 경우

모의 음식물 산발효액을 외부탄소원으로 주입한 경우, Fig. 5.7~5.11에 각각 COD_{Cr} , NH_4^+-N , $NO_3^- -N$, $PO_4^{3-} -P$ 그리고 DO에 대한 모델링 결과와 실측값의 비교하여 나타내었다. 이때, 유입수의 성상은 COD_{Cr} 농도 125 mg/L, NH_4^+-N 농도 34.87 mg/L, TP 농도 3.07 mg/L 였다. 외부탄소원은 COD_{Cr} 농도 1594 mg/L, TN농도 122.5 mg/L, TP 농도 40 mg/L 이었으며, Anoxic(2) 단계에 5분간 2.5 L 주입하였고 수리학적 체류시간은 10 시간이었다. 모델에 이용된 parameter는 Table 5.2의 값을 이용하였다.

실측값은 모델링값과 비교적 일치하였으며, Fig 5.10에 나타난바와 같이 DO의 경우, 경향은 일치하였으나 Oxid(1) 단계에서 초기 DO가 모델링 값보다 높게 측정되는데 이는 Anoxic(1)단계까지 활성이 약화되어 있던 질산화 미생물들이 미처 활성을 띠지 못했기 때문에 산소소모가 적었던 점과 산기석과 DO meter의 위치에 따른 영향으로 사료된다. $NO_3^- -N$ 의 경우도 Oxid(1) 단계에서 평형농도가 차이나는 것으로 나타났는데 이것은 모델링에 의한 DO가 초기에 낮게 유지되므로 그 구간내에서는 질산화와 탈질이 병행되는 것으로 인식되기 때문이다.

$PO_4^{3-} -P$ 의 경우는 본 모델에서 인방출항에 $NO_3^- -N$ 의 Inhibition을 첨가하였다. Fig. 5.11에 나타났듯이, $NO_3^- -N$ 의 Inhibition factor가 없는 경우에는 Oxid (1)에서 $PO_4^{3-} -P$ 의 uptake가 느린 것으로 나타나고 Anoxic(2) 단계에서 release가 많이 일어나는 것으로 나타나 실측값과 차이가 있었다. 그러나, $NO_3^- -N$ 의 Inhibition factor를 고려하였을 때 보다 실측값에 근접하는 결과를 얻을 수 있었다.

슬러지 체류시간은 모델링에 의하면 27일로 나타났으며, 실제 슬러지 체류시간은 30일로 비슷한 결과를 나타내었다. 슬러지 체류시간은 각각 32일, 15일이었고, 슬러지 발생량은 메탄올 > 음식물 산발효액 > 글루코오스 순으로 나타났다.

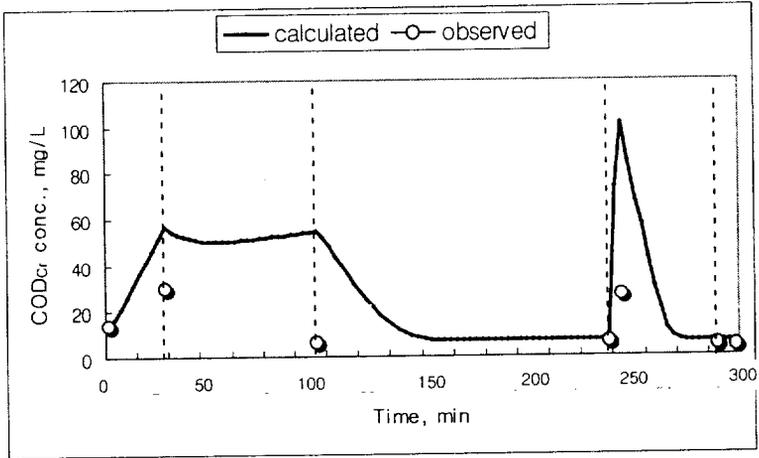


Fig. 5.7. Comparison between calculated and observed COD_{Cr} concentration with external carbon source.

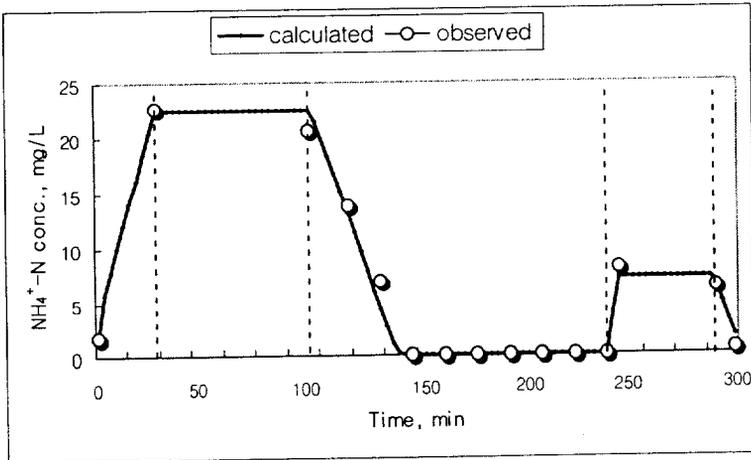


Fig. 5.8. Comparison between calculated and observed NH₄⁺-N concentration with external carbon source.

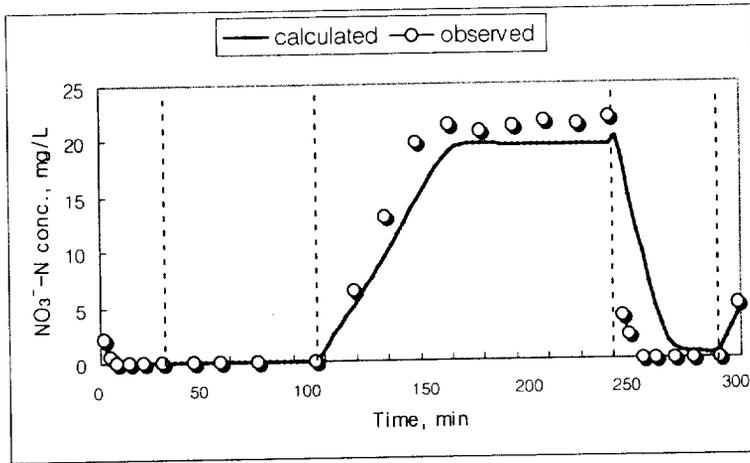


Fig. 5.9. Comparison between calculated and observed NO₃⁻-N concentration with external carbon source.

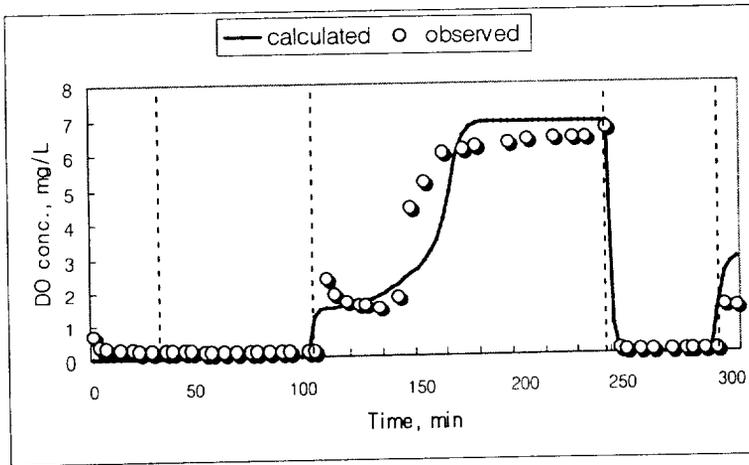


Fig. 5.10. Comparison between calculated and observed DO concentration with external carbon source.

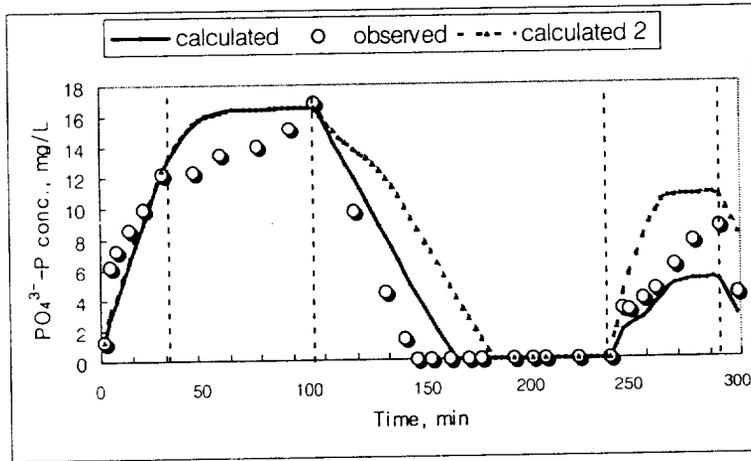


Fig. 5.11. Comparison between calculated and observed $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration with external carbon source
 (calculated : with $\text{NO}_3^- \text{-N}$ inhibition factor,
 calculated 2 : without $\text{NO}_3^- \text{-N}$ inhibition factor).

본 연구에서 ASM No.2를 수정하여 제시된 모델을 통해 계산된 모델값과 실측값의 상관관계를 Fig. 5.12에 나타내었다. Fig. 5.12에서 실선은 실제 모델값과 실측값의 상관관계 직선이며, 점선은 $Y = X$ 의 직선식이다. 각 항목에 대한 상대오차와 R^2 (deviation variable)값을 Table 5.3에 나타내었다. Table 5.3에서 보여지는 바와같이 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$, DO에 대한 상대오차는 1.3~13.5%로 나타났고, R^2 값은 0.84~0.97로 상당히 만족스러운 결과를 나타내었다.

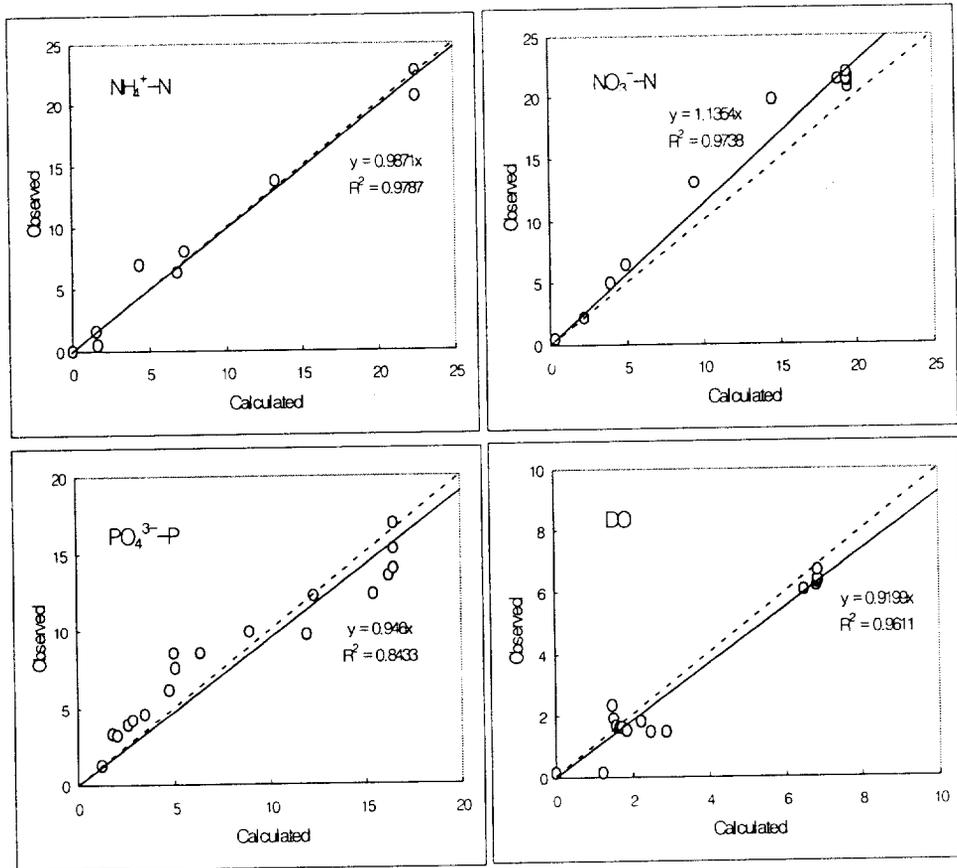


Fig. 5.12. Correlation for observed and calculated values

Table 5.3 Relative error and deviation variable for calculated results

Items	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P	DO
Relative error (%)	1.3	13.5	5.4	8.0
R ²	0.9787	0.9738	0.8433	0.9611

5.4.3 모델링을 통한 미생물별 최대증식율 도출

외부탄소원을 주입하였을 때와 주입하지 않았을 때 도출된 최대증식율을 Table 5.4에 나타내었다. 외부탄소원으로 모의음식물 산발효액을 주입했을 때의 모델링 결과는 $\mu_{HI} = 1.138 \text{ d}^{-1}$, $\mu_A = 0.288 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{H2} = 1.368 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{PAO} = 1.008 \text{ d}^{-1}$ 로 나타났으며, 메탄올의 경우는 $\mu_{HI} = 0.950 \text{ d}^{-1}$, $\mu_A = 0.979 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{H2} = 0.605 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{PAO} = 1.008 \text{ d}^{-1}$ 로 나타났다. 글루코오스를 외부탄소원으로 주입했을 때는 $\mu_{HI} = 1.316 \text{ d}^{-1}$, $\mu_A = 0.187 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{H2} = 1.258 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{PAO} = 1.008 \text{ d}^{-1}$ 로 나타났다.

외부탄소원의 주입이 없을 때 나타난 결과, $\mu_{HI} = 0.446 \text{ d}^{-1}$, $\mu_A = 0.187 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{H2} = 0.115 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{PAO} = 1.008 \text{ d}^{-1}$ 보다는 높게 나타났다. 특히 탈질미생물의 최대증식율인 μ_{H2} 값이 10배정도 높게 나타나 외부탄소원의 주입이 탈질효율에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 외부탄소원 주입시 μ_{HI} 과 μ_{H2} 값이 큰 것에 반해 μ_A 값은 오히려 낮게 나타났다.

이것은 풍부한 유기물의 존재하에서 Heterotrophs의 성장이 활발해졌기 때문에 상대적으로 성장속도가 느린 Autotrophs의 성장에 방해가 되었기 때문으로 사료된다. 그러나, 본 연구에서 얻어진 최대증식율은 ASM No.2에서 보고한 결과 6.048 d^{-1} , 0.9976 d^{-1} , 6.048 d^{-1} , 1.008 d^{-1} 보다 다소 낮았다. ASM No.2에서 최대증식율은 반응조내 MLSS농도와 각 미생물의 비율에 큰 영향을 받는다고 하였다. 일반적인 activated sludge 공법이 반응조내 미생물 농도를 2000~3000 mg/L로 운전한다고 볼 때, 본 연구보다 높은 F/M 비로 운전되므로 최대증식율이 높게 나타난 것으로 사료된다.

Table 5.4 Maximum growth rate according to external carbon sources

	μ_{HI} (d^{-1})	μ_A (d^{-1})	μ_{H2} (d^{-1})	μ_{PAO} (d^{-1})
without external carbon	0.446	0.187	0.115	1.008
Glucose	1.316	0.187	1.258	1.008
Methanol	0.950	0.979	0.605	1.008
Synthetic food waste acid fermentant	1.138	0.288	1.368	1.008
ASM No.2	6.048	0.994	6.048	1.008

이상의 모델링 결과를 이용하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도변화에 따른 수질의 변화를 예측해 보았다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 35 mg/L, 50 mg/L, 80 mg/L로 변화시켜 주었을 때 모델링의 결과를 Fig. 5.13에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와같이 COD_{Cr} 농도의 변화는 Oxic(1)단계에서 생성된 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도에 따라 Anoxic(2)단계에서 감소속도가 미세하게 달랐지만 안정적인 처리수질을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 경우에서도 유입농도의 증가에 따른 질산화종료에 필요한 시간이 길어진 것 외에는 주어진 시간내에 안정적인 유출수를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

$\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 경우는 Oxic(1) 단계에서 생성된 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도가 유입 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 증가에 따라 최대 44.4 mg/L 까지 증가함으로 Anoxic(2) 단계에서 유기물의 부족으로 탈질이 미미하여 농도별로 5.69 mg/L에서 30.51 mg/L까지 증가하여 총질소 제거 효율이 감소하는 것으로 나타났다.

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 경우는 Anoxic(2) 단계에서 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도에 의해 인방출이 억제되어 유입수의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 50 mg/L, 80 mg/L에서는 오히려 낮은 농도의 유출수를 얻을 수 있었고, 35mg/L 에서는 인의 방출이 일어나 Oxic(2) 단계에서 미처 흡수하지 못한 인의 유출이 있어 상대적으로 높은 농도의 유출수가 얻어졌다.

DO는 유입수의 농도 증가에 따라 농도 peak가 나타나는 시간이 지체되는 것 외에는 큰 차이가 없었다.

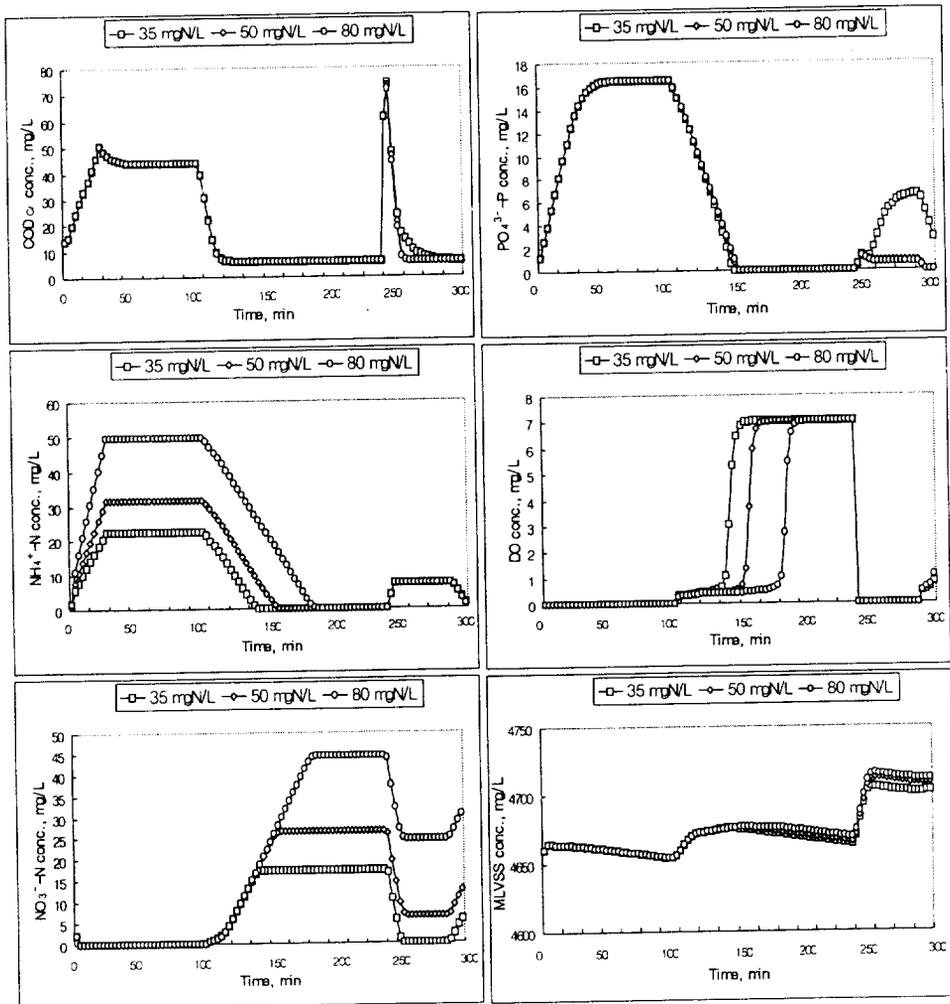


Fig. 5.13. Prediction of water quality by $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration change (external carbon sources= 1594 mg COD_{Cr} /L).

유입수의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 증가하면 총질소 제거효율에서 저하되는 경향이 나타나므로 외부탄소원의 추가 공급이 예상되는 바 본 모델링에서는 외부탄소원의 농도를 증가시켰을 때 수질변화를 살펴보았으며, 모델링의 결과는 Fig. 5.14에 나타내었다.

유입 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 80 mg/L일 때, 외부탄소원의 농도를 1000 mg/L에서 3000 mg/L로 변화시키면 COD_{Cr} 는 Anoxic(2)에서 peak는 다르지만 주어진 시간내에 탈질 등의 반응으로 10 mg/L 정도의 안정적인 유출수를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 외부탄소원의 주입농도 증가에 따라 유출수의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도도 증가하였다. 외부탄소원이 3000 mg/L로 주입되었을 때, 유출수의 농도는 8.5 mg/L이었다. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 경우는 외부탄소원의 농도 증가에 따라 높은 탈질율을 보여주어 외부탄소원의 농도가 1000 mg/L일 때 36.7 mg/L이었으며, 외부탄소원이 3000 mg/L로 증가해 주입했을 때, 11.9 mg/L로 나타났다.

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 Anoxic(2) 단계에서 유입에 의한 증가가 있었을 뿐 release 양은 적었으며 Oxic (2) 단계에서 거의 제거되어 0.5 mg/L 이하의 안정적인 유출수를 얻을 수 있었다.

이상의 결과로 유입수의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 80 mg/L로 증가되어도 모의 음식물 산발효액을 외부탄소원으로 3000 mg/L 정도 주입하면 유출수의 COD_{Cr} 은 6 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 8.5 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 은 11.9 mg/L, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 0.1 mg/L 이하의 안정적인 유출수를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

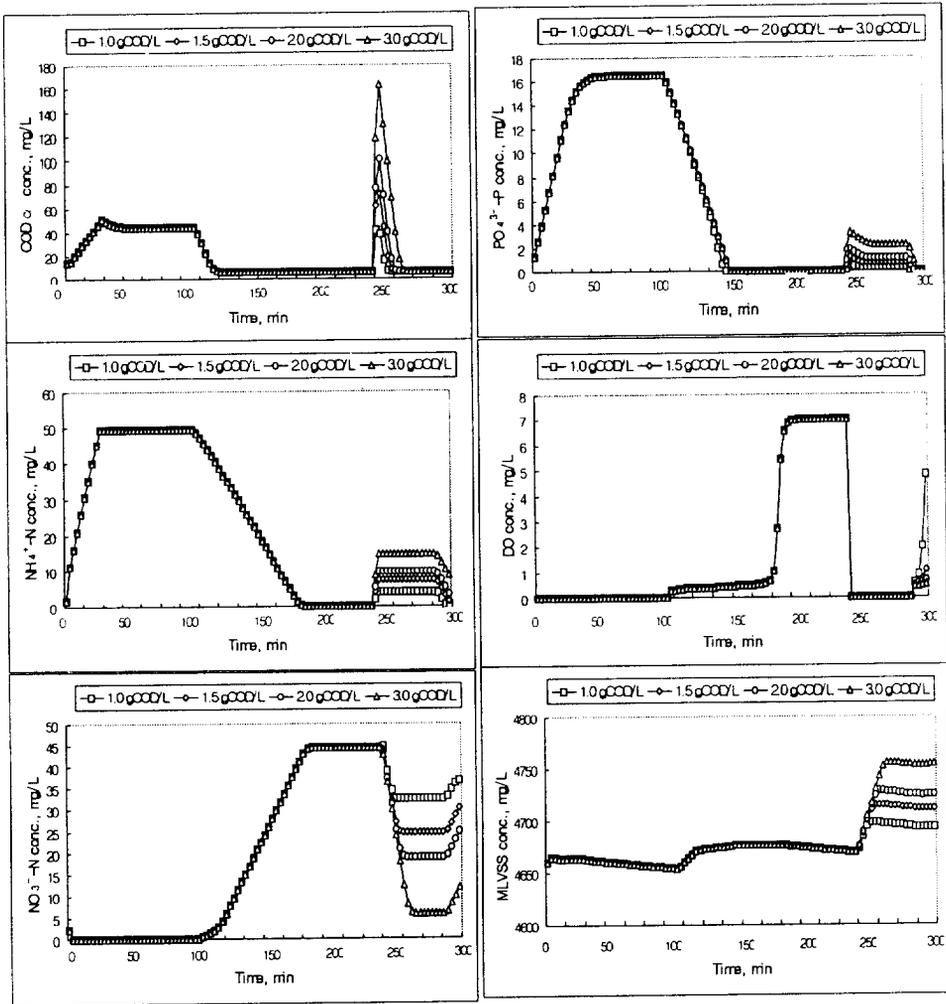


Fig. 5.14. Prediction of water quality by external carbon source concentration change ($NH_4^+\text{-N}$ concentration = 80 mgN/L).

5.4.4 자동제어를 수행한 경우

모의 음식물 산발효액을 외부탄소원으로 주입하여 Δ ORP control로 자동제어를 실시한 경우에 있어서 COD_{Cr} , NH_4^+-N , NO_3^--N , 그리고 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 농도에 대한 모델링 결과와 실측값의 비교한 결과를 각각 Fig. 5.15~5.18에 나타내었다. 이때, 유입수의 성상은 COD_{Cr} 농도 115 mg/L, NH_4^+-N 농도 34.87 mg/L, TP농도 5.59 mg/L 였다. 외부탄소원은 COD_{Cr} 1594 mg/L, TN 63.64 mg/L, TP 30.53 mg/L 이었으며 Anoxic(2) 단계에 5분간 2.5 L 주입하였다. 이때 수리학적 체류시간은 10 시간이었다.

Fig. 5.15~5.18에서 보여지는 바와같이 모델값과 실측값은 자동제어를 하지 않은 경우에서처럼 비교적 잘 일치하였으며, 이때 Anoxic(1) 단계의 운전시간은 5분, Oxic(1) 단계의 운전시간은 105분, Anoxic(2) 단계의 운전시간은 Anoxic(1) 단계에서 절약된 97분과 Oxic(1) 단계에서 절약된 33분 그리고 Anoxic(2) 단계에 주어진 50분이 합쳐진 180분이었다.

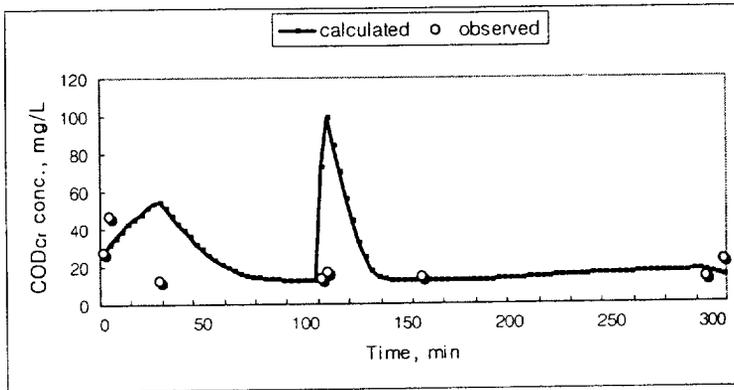


Fig. 5.15. Comparison between calculated and observed COD_{Cr} concentration.

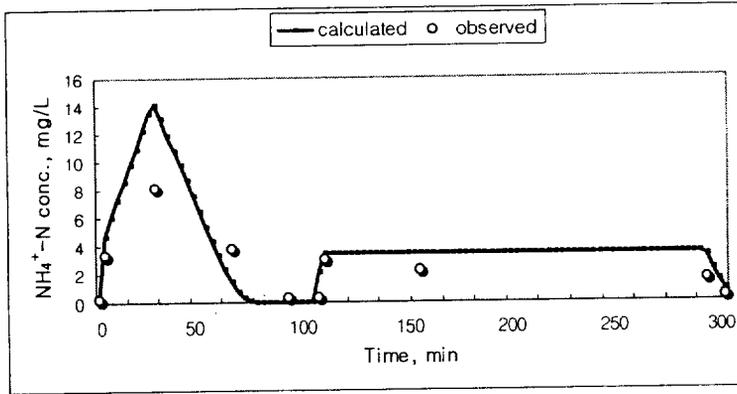


Fig. 5.16. Comparison between calculated and observed NH₄⁺-N concentration.

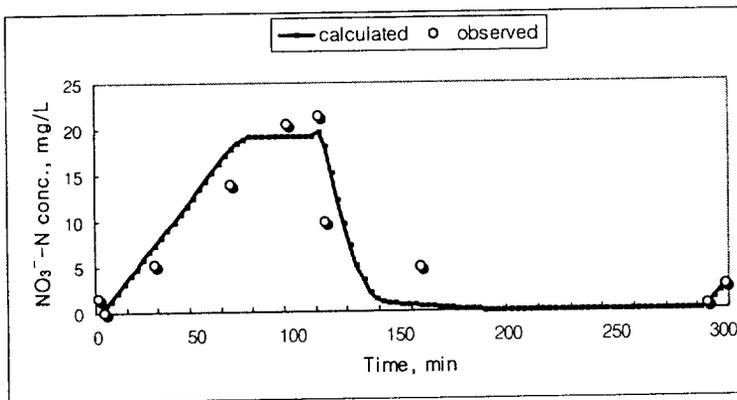


Fig. 5.17. Comparison between calculated and observed NO₃⁻-N concentration.

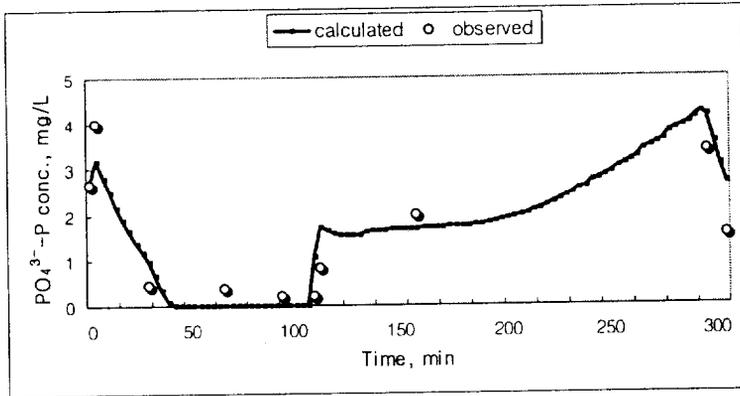


Fig. 5.18. Comparison between calculated and observed $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration.

이상의 모델링 결과를 통하여 자동제어를 수행할 때, 유입수의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도의 변화에 대한 결과를 고찰하였다. 그 결과는 Fig. 5.19에 나타났다.

그림에서 보면 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 80 mg/L로 증가 되었을 때, COD_{Cr} 농도 6.54 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 0.84 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도 25 mg/L, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도 0.42 mg/L로 유출되었다. 따라서 질소제거 면에서 보다 안정적인 처리수를 위해서는 외부탄소원의 추가 공급이 있어야 할 것이다. 아울러, Oxic(1) 단계에 이용된 시간, 즉 질산화 완료 시간은 135분으로 주어진 138분을 거의 이용하였다.

Fig. 5.20에는 유입수의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 80 mg/L 증가하였을 때 외부탄소원의 농도를 3000 mg/L까지 변화시켜 모델을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 모의 음식물 산발효액을 외부탄소원으로 하여 농도를 3000 mg/L로 증가시켰을 때, COD_{Cr} 농도 6.6 mg/L로 거의 제거되었으며, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 4.8 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도 5.24 mg/L, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도는 2.17 mg/L의 처리수를 얻을 수 있을 것으로 나타났다.

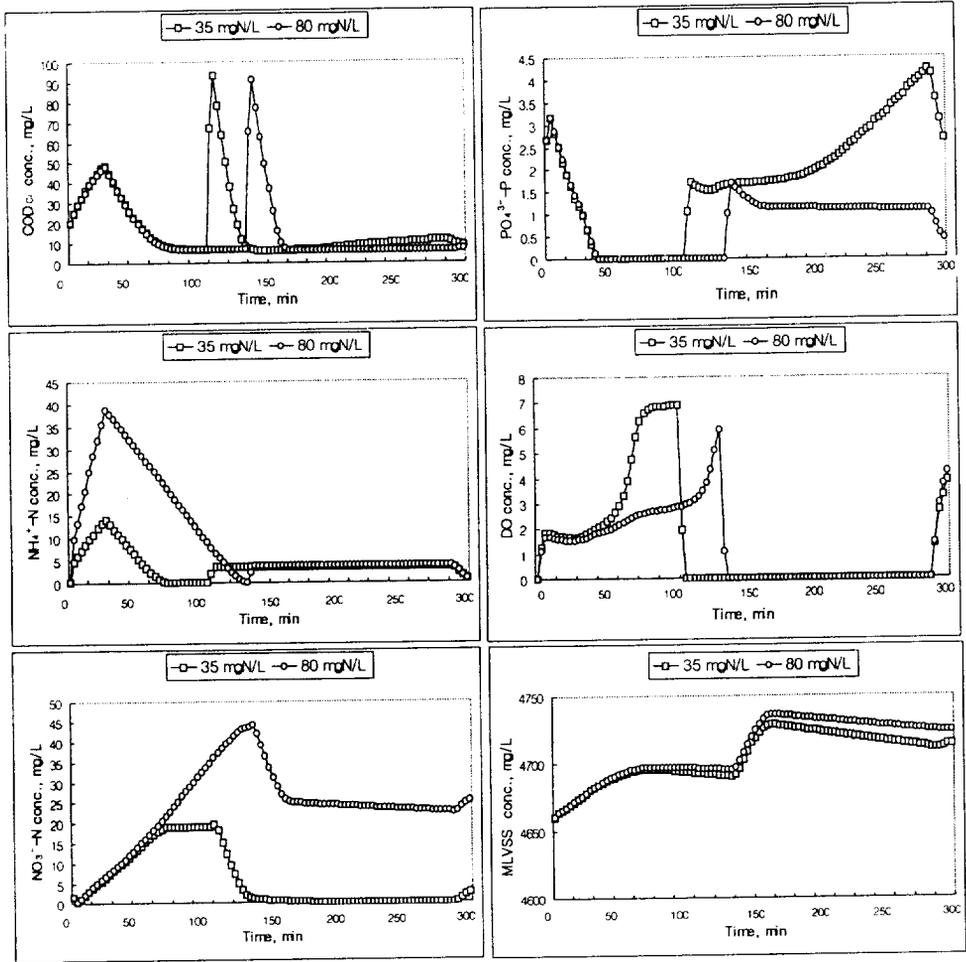


Fig. 5.19. Prediction of water quality by NH_4^+ -N concentration change with auto control (external carbon sources= 1594 mgCOD_{Cr}/L).

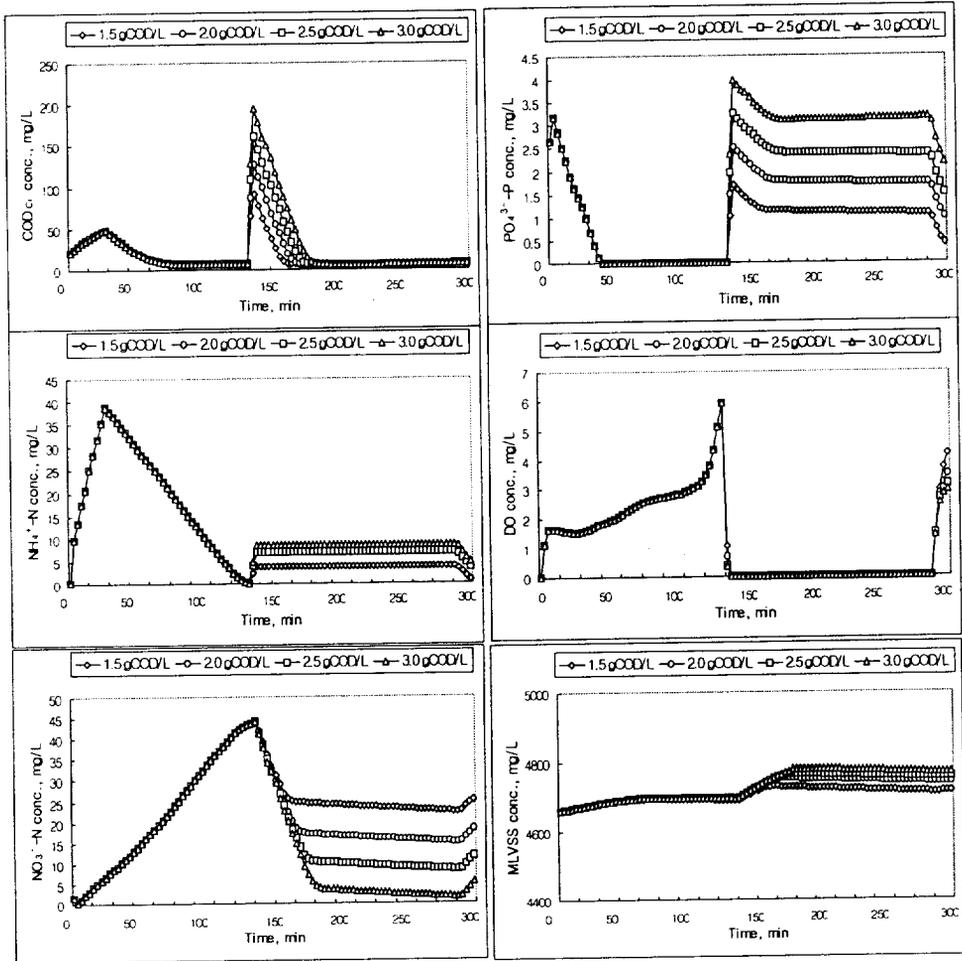


Fig. 5.20. Prediction of water quality by external carbon source concentration change with auto control ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration = 80 mgN/L).

제 6 장 종합결론

외부탄소원 주입시 AOAS SBR 공정의 자동제어를 위한 실험의 결과는 다음과 같이 요약할 수 있었다.

- 1) 외부탄소원 미주입시 유기물질, TN, TP제거효율은 86.7%, 44%, 8.4%이었으며, 제거속도는 유기물질의 경우는 $0.35\sim 0.43 \text{ kg COD}_{Cr}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$, TN의 경우는 $0.04\sim 0.05 \text{ kg N}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이었다. 외부탄소원 주입시는 89.4%, 86.9%, 73.0% 로 상당히 증가하였으며, 제거 속도는 유기물질의 경우는 $0.45\sim 0.52 \text{ kg COD}_{Cr}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$, TN경우는 $0.07\sim 0.13 \text{ kg N}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이었다.
- 2) SBR 공정의 자동제어를 위한 제어값은 질산성 질소가 없어지는 첫 번째 Anoxic 구간의 종료시점은 $\Delta \text{ORP} < -10$ 이었으며, 암모니아성 질소농도가 전부 질산성 질소로 전환되는 첫 번째 Oxic구간에 종료시점은 $\Delta \text{ORP} < 0$ 이었다.
- 3) 외부탄소원(글루코오스, 모의음식물 산 발효액) 주입하여 자동제어한 결과 제거효율이 유기물질, TN, TP가 각각 92.0%, 90.9%, 91.2% 로 상승하였다.
- 4) 자동제어시 Anoxic(1) 단계에서 61~67분까지 운전시간을 절약할 수 있었고, Oxic(1) 단계에서 26~52분까지 운전시간을 절약할 수 있었다.
- 5) NO_3^- -N 방해작용을 고려한 본 연구의 SBR모델은 외부탄소원 주입시 SBR실험결과를 잘 재현 할 수 있었다.
- 6) 모의음식물 산발효액을 외부탄소원으로 이용할 때, 유입수의 NH_4^+ -N의 농도가 80 mg/L 로 증가했을 때도 안정적인 처리수를 얻을 수 있는 것으로 본 연구에 제시된 SBR 모델의 예측에서 나타났다.

Nomenclature

A_n	: Net carbonaceous oxygen requirement, g O_2 / g BOD_5 removed
BNR	: Biological nutrient removal
b_A	: Rate constant for lysis of X_A , min^{-1}
b_H	: Rate constant for lysis of X_H , min^{-1}
b_{PAO}	: Rate constant for lysis of X_{PAO} , min^{-1}
b_{PHA}	: Rate constant for lysis of X_{PHA} , min^{-1}
b_{PP}	: Rate constant for lysis of X_{PP} , min^{-1}
COD_E	: COD reduced for energy production, g
COD_{sy}	: COD of cells produced from COD used, g
DO_U	: Dissolved oxygen reduced, mg/L
Ecell	: Voltage, volts
f	: Fraction of inert COD generated in biomass lysis
F	: Farady constant
HRT	: Hydraulic retention time, $V/Q \cdot d$
ix_n	: Mass of nitrogen per mass of COD in products from biomass
ix_p	: Mass of phosphorus per mass of COD in products from biomass
K_{NH_4}	: Ammonia half-saturation coefficient, mg/L
K_{NO_3}	: Nitrate+nitrite half-saturation coefficient, mg/L
K_O	: Oxygen half-saturation coefficient, mg/L
K_{OH}	: Oxygen half-saturation coefficient for X_H , mg/L
K_{OA}	: Oxygen half-saturation coefficient for X_A , mg/L
K_S	: COD half-saturation coefficient, mg/L
K_{PP}	: Saturation coefficient for poly-phosphate, X_{PP} , mg/L
K_{PHA}	: Saturation coefficient for X_{PHA} , mg/L
K_{max}	: Maximum ratio of X_{PP}/X_{PAO} , mg/L
K_{IPP}	: Inhibition coefficient for X_{PP} storage, mg/L
K_{PO_4}	: Saturation coefficient for PO_4 in PP storage, mg/L
M	: Metanol required, mg/L
MLSS	: Mixed liquor suspended solids, mg/L

n	: The number of moles electrolyte
N_E	: Nitrate nitrogen reduced for energy production, g
Q_{in}	: Influent flow, L/min
Q_{cc}	: External carbon flow, L/min
Q_{PHA}^{-1}	: Rate constant for storage of PHA, min^{-1}
Q_{PP}	: Rate constant for storage of PP, min^{-1}
R	: Ideal gas constant, calories/mole-K
r_i	: Reaction rate, $\text{g/m}^3 \cdot \text{h}$
$R_{no, d}$: Nitrate reduction rate, $\text{mg/L} \cdot \text{d}$
R_{st}	: Substrate reduction rate, $\text{mg/L} \cdot \text{d}$
S_A	: Fermentable readily biodegradable substrate, mg/L
SCOD	: COD concentration, mg/L
S_F	: Fermentation products, mg/L
SNH_4	: NH_4 -N concentration, mg/L
SNO_3	: NO_3 -N concentration, mg/L
SPO_4	: PO_4 -P concentration, mg/L
$SCOD_{cc}$: COD concentration in external carbon, mg/L
SNH_{4cc}	: NH_4 -N concentration in external carbon, mg/L
SNO_{3cc}	: NO_3 -N concentration in external carbon, mg/L
SPO_{4cc}	: PO_4 -P concentration in external carbon, mg/L
SDNR	: Specific denitrification rate, $\text{gNO}_3^- \text{-N/gMLVSS/d}$
SNR	: Specific nitrification rate, $\text{g/g} \cdot \text{d}$
S_o	: Influent BOD_5 , mg/L
SRT	: Sludge retention time, d
SRT_d	: Design sludge retention time, d
T	: Temperature, K
V	: Volume, L
X	: Aeration tank mixed liquor concentration, mg/L
X_{H1}	: Heterotrophic biomass, mg/L
X_A	: Nitrification biomass, mg/L
X_{H2}	: Denitrification biomass, mg/L

X_{PAO}	: Phosphorus accumulating organism, mg/L
X_{PP}	: Polyphosphate, mg/L
X_{PHA}	: Organic storage products of PAOs, mg/L
X_{HI}	: Heterotrophic organism concentration, mg/L
Y_{HI}	: Yield coefficient for X_{HI} , g VSS/g COD
Y_A	: Yield coefficient for X_A , g VSS/g N
Y_{H2}	: Yield coefficient for X_{H2} , g VSS/g COD
Y_{PHA}	: PHA requirement for PP storage, g COD/g P
Y_{PO4}	: PP requirement (PO_4 release) for PHA storage, g P/g COD
Y_{PAO}	: Yield coefficient for X_{PAO} , g VSS/g COD
Y_n	: Nitrifying bacteria yield coefficient, mg cells/mg NH_4^+ -N oxidized
Y_{NT}	: Net TSS production including inert solids and biomass, g TSS/g BOD_5 removed
ρ_1	: Oxygen uptake ration for X_{PAO}
μ_n	: Nitrifying bacteria specific growth rate, g new cells/g cell d
$\mu_{n \max}$: Maximum nitrifying bacteria specific growth rate, g new cells/g cell d
μ_{HI}	: Maximum growth rate for X_{HI} , min^{-1}
μ_A	: Maximum growth rate for X_A , min^{-1}
μ_{H2}	: Maximum growth rate for X_{H2} , min^{-1}
μ_{PAO}	: Maximum growth rate for X_{PAO} , min^{-1}
$\Delta G_{\text{reaction}}$: Gibbs free energy change, calories/mole

참고문헌

- Akunna J. C., Bizeau C. and Moletta R., "Nitrate and nitrite reductions and anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol," *Wat. Res.*, **27**(8), 1303~1312 (1993).
- Alleman J. E. and Irvine R. L., "Storage-induced denitrification using sequencing batch reactor operation," *Wat. Res.*, **14**, 1483~1488 (1980).
- Anette, Hallvard D., Kristin B., Roger P. and Hamon M., "Denitrification in a packed bed biofilm reactor(biofor)-experiments with different carbon sources," *Wat. Res.*, **32**(5), 1463~1470 (1998).
- Antoniou P. "Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria," *Wat. Res.* **24**, 97. (1990),
- Arora M. L., Barth E. F., and Umphres M. B., "Technology evaluation of sequencing batch reactors," *J. WPCF*, **57**, 867~875 (1985).
- Avnimelech Y., Diab S. and Kochba M., "Development and evaluation of a biofilter for turbid and nitrogen rich irrigation water," *Wat. Res.*, **27**, 785~790 (1993).
- Barnard J. L., "Cut N and P without chemicals," *Water and Wastewater Engineering*, **11**(7), 33~36 (1974a).
- Barnard J. L., "Cut N and P without chemicals," *Water and Wastewater Engineering*, **11**(8), 41~44 (1974b)
- Barnard J. L. "Biological nutrient removal without and addition of chemicals," *Wat. Res.* **9**, 485. (1975).
- Barth E. F. and Stensel H. D., "International nutrient control technology for municipal effluents," *J. WPCF*, **53**, 1691~1701 (1981).
- Batchelor B., "Kinetic analysis of alternative configurations for single-sludge nitrification/denitrification," *J. WPCF*, **54**, 1493. (1982).

- Beccari M., Marani D. and Ramadori R. "A critical analysis of nitrification alternatives," *Wat. Res.* **13**, 185 (1979).
- Bidstrup S. M. and Grady C. P., "SSSP-simulation of single sludge processes" *J. WPCF* **60**, 351.(1988).
- Blum D. J. W. and Speece R. E., "A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations," *J. WPCF* **63**, 198 (1991).
- Bock E. P., Wilderer A. and Freitag A. "Growth of nitrobacter in the absence of dissolved oxygen," *Wat. Res.* **22**, 245 (1988).
- Bortone G., Gemelli S., Rambaldi A. and Tilche A., "Nitrification, denitrification and biological phosphate removal in sequencing batch reactors treating piggery wastewater", *Wat. Sci. Tech.*, **26** (5/6), 977~985 (1992).
- Bundgaard I. and Nielsen F. M., "Stability of effluents from biological nutrient removal plants-danish long-term operating and optimization experience, *Paper presented at 62nd Annu. Conf. WPCF*, San Francisco, Calif. (1989).
- Burdick C. R., Refiling D. R. and Stensel H. D., "Advanced biological treatment to achieve nutrient removal," *J. WPCF*, **54**, 1078~1086 (1982)
- 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).
- Charpentier J., Godart H., Martin G. and Mogno Y., "Oxidation-reduction potential(ORP) regulation : A way to optimize aeration and C, N, and P removal: experimental basis and various full-scale examples," *Wat. Sci. Tech.* **21**, 1209~1223 (1989).
- Chao. H. Chang and Oliver J. Hao, "Sequencing batch reactor system nutrient removal: ORP and pH Profile," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **27**~38 (1996).

- Comeau Y., Hall K. J., and Hancock R. E. W., "Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal from wastewater," *Wat. Res.* **20**(12), 1511~1521 (1986).
- Couglan M.P., "The properties of fungal and bacterial calluses with comment on their production and application", *Biotechnol. Genetic Eng. Rev.*, **3**, 39~109 (1985).
- Dennis R. W. and Irvine R. L., "Effect of fill : react ratio on sequencing batch biological reactors," *J. WPCF*, **51**, 255 (1979).
- Downing A. L. and Painter, H. A., "Nitrification in the activated sludge process," *J. Proc. Inst. Sew. Purif.* **64**, 130~158 (1964).
- Ekama G. A., Siebritz I. P. and Marais G. V. R., "Consideration in the process design of nutrient removal activated sludge processes," *Wat. Sci. Tech*, **15**, 283~318 (1983).
- Ekama G. A., "Biological excess phosphorus removal design and operation of nutrient removal activated process," *Wat. Res. Commission*, P. O. Box 824, Petria 0001, South Africa, 175 (1984).
- Ekama G. A., and Marais G. V. R., "Carbonaceous materials, in theory, design and operation of nutrient removal activated sludge processes," Pretoria, SA : Water Research Commission, 3~4 (1984).
- Eylar O. R. and Schmidt E. L., " A Survey of heterotrophic microorganism from soil for ability to form nitrate and nitrite", *J. Gen. Microbiol.*, **20**, 473. (1959).
- Focht D. D. and Chang A. C., "Nitrification and denitrification processes related to wastewater treatment", *Adv. Appl. Microbiol.*, **20**. 631 (1975).
- Fuhs G. W. and M. Chen, "Microbiological basis of phosphorus removal in the activated sludge processes. for treatment of wastewater," *Microbiol Ecology* **2**, 119~138 (1975).

- Gerber A., Mostert E. S., Winter C. T. and de Villiers R. H. "Interactions between phosphate, nitrate and organic substrate in biological nutrient removal processes." *Wat. Sci. Tech.*, **19**, 183-194 (1987).
- Goronszy M. C., "Intermittent operation of the extended aeration process for small systems," *J. WPCF*, **51**(2) (1979)
- Grady C. P. L. Jr. and Lim H. C., "Biological wastewater treatment Theory and application," Marcel Dekker, Inc., New York.(1980).
- Gujer W., "The activated sludge model No. 2: Biological phosphorus removal", *Wat. Sci. Tech.*, **31**, 1~11 (1995).
- Hall E. R. and Murphy K. L., "Estimation of nitrifying biomass and kinetics in wastewater," *Wat. Res.* **14**, 297 (1980).
- Hall I. R., "Some studies on nitrification in the activated sludge process." *J. WPCF.* **73**, 538~547 (1974).
- Hallin S., Rothman M. and Pell M., "Adaption of denitrifying bacteria to acetate and methanol in activated sludge." *Wat. Res.*, **30**(6), 1445~1450 (1996)
- Hanaki K., "Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended growth reactor," *Wat. Res.* **24**, 289~296 (1990)
- Haug R. T. and McCarty P. L., "Nitrification with the submerged filter," *J. WPCF.* **44**, 2086 (1972).
- Harremoës P. and Christensen M. H., "Denitrification med methane", *Vand* **1**, 7~11 (1971).
- Henze M., "Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater," *Wat. Sci. Tech.*, **23**(4/6), 669~679 (1991).
- Hoepker E. C. and Schroeder E. D., "The Effect of loading rate on batch activated sludge effluent quality," *J. WPCF.*, **51**, 264~273 (1979).

- Hong S., Kisenbauer K. S. and Fox V. G., "An innovative biological nutrient removal system." In: F. M. Saunders, ed., *Proceedings in 1981 National Conference of Environmental Engineering, Environmental Engineering Division, ASCE*, Atlanta, Georgia. (1981).
- Ibrahim A., Al-Ghusain, Jason H. and Oliver J. Hao, "Using pH as a real-time control parameter for wastewater treatment and sludge digestion processes," *Wat. Sci. Tech.*, **30**(4), 159-168 (1994).
- Irvine R. L. and Bush A. W., "Sequencing batch biological reactors - an overview," *J. WPCF*, **51**, 235 (1979)
- Irvine R. L. and Ketchum I. H., "Full-scale study of sequencing batch reactors, US EPA in press., (1982).
- Irvine R. L. and Davis W. B., "Use of sequencing batch reactors for waste treatment" CPC International, Corpus Christi, Texas. Proc. of the 26th ann. Purdue Indust. Waste Conf., **26**, 450~462 (1971).
- Isaacs S. H., Hense M., Soeberg H. and Kummel M., "External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient removal process." *Wat. Res.*, **28**(3), 511~520 (1994).
- Iwai S., "Experimental studies on high-rate digestion of nightsoil," *Advances in Water Pollution Res.*, **2**, Mcmillan, NY, 267 (1964)
- John Barlundhaug *et al.* "Thermal hydrolysis for the production of carbon source for denitrification," *Wat. Sci.* **34**, 371-378 (1996).
- Jowitt Z. Li *et al.*, "Using thermophilic aerobic digested sludge supernatant as a potential carbon source in biological nutrient removal system", Proceedings of the 7th IAWQ Asia - Pacific Regional Conference - ASIAN WATERQUAL '99 - 1, (1999)

- Johansen N. H. *et al.*, "Optimum operation of a small sequencing batch reactor for BOD and nitrogen removal based on-line OUR-calculation," *Wat. Sci.* **35**, 29-36 (1997).
- Knowles G., Downing A. L. and Barrett M. J., "Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture with the aid of a computer", *J. Gen Microbiol.*, **38**, 263 (1965).
- Kuba T., Smolder G., van Loosdrecht M. C. M. and Heijnen J. J., "Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor," *Wat. Sci. Tech.*, **27**(5/6), 241~251 (1993).
- Lawrence A. W. and Brown C. G., "Design and control of nitrifying activated sludge systems," *J. WPCF*, **48**, 1779 (1976).
- Lee N. M., Welander T., "The effect of different carbon sources on respiratory denitrification in biological wastewater treatment.", *Journal of Fermentation & Bioengineering*, **82**(3) (1996).
- Magnus C., Christensson M., Lie E. and Welander T., "A Comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification," *Wat. Sci. Tech.*, **30** 73~80 (1994).
- McClintock S. A., "Nitrate versus oxygen respiration in the activated sludge process," *J. WPCF* **60**, 342 (1988).
- Metcalf and Eddy, "Wastewater engineering, treatment, disposal, reuse," McGraw Hill. (1991).
- Mino T., Arun V. and Tsuzuki Y., "Metabolism of carboxylic acids located in and around the glycolytic pathways and TCA cycle in the biological phosphorus removal process," *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 363~373 (1989).
- Mino T., Arun V., Tsuzuki Y. and T. Matsuo, "Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal process," *Proceeding of an IAWPRC Specialized Conference Held in Roma, Italy.* (1987).

- Nam Kwang-Hyun, "Biological nutrient removal for low strength sewage in rural areas using a fermenter supernatant as an external carbon source", Proceedings of the 7th IAWQ Asia - Pacific Regional Conference - ASIAN WATERQUAL '99 - 1, 41-46 (1999).
- Negel C. A. and Haworth J. G., "Operation factors affecting nitrification in the activated sludge process," paper presented at the 42nd Annual Conference of the J. WPCF. Dallas, TS. (1969).
- Nelson, L. M. and Knowles R., "Effect of oxygen and nitrate on nitrogen fixation and denitrification by azospirillum brasilense grown in continuous culture", *J. Gen Microbiol.*, **24**, 1395(1978).
- Okada M. and Sudo R., "Performance of sequencing batch reactor activated sludge processes for simultaneous removal of nitrogen, phosphorus and BOD as applied to small community sewage treatment," *Wat. Sci. Tech.*, **18**, 363~370 (1986).
- Osborn D. W. and Nicholls H. A., "Optimization of the activated sludge process for the biological removal of phosphorus." (1977).
- Painter H. A., "A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in micro-organisms," *Wat. Res.*, **4**, 393 (1970).
- Painter H. A. and Loveless J. E. "Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge process," *Wat. Res.* **7**, 237 (1983).
- Paul. E., "Process state evaluation alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP, pH and DO," *Wat. Sci. Tech.*, **38**. 299~306
- Paul O. Bickers and Albert J. van Oostrom, "Availability for denitrification of organic carbon in meat-processing wastestreams", *Bioresource Tech.*
- Plaza G., Robredo P., Pacheco O. and Saravia A. T., "Anaerobic treatment of municipal solid waste". *Wat. Sci. Tech.*, **33**(3). 169~175 (1996).

- Plisson S., "Real-time control of nitrogen removal using three ORP bending points: signification, control strategy and results." *Wat. Sci. Tech.*, **33**, 275-280 (1996).
- Poduska, R. A., "A Dynamic model of nitrification for the activated sludge process," Ph. D. Thesis, Clemson University.(1973).
- Prakasam T. B. S., "Pilot-scale studies of single-stage nitrification," *J. WPCF*, **51**, 1904. (1979).
- Purtschert I, Siegrist H. and Gujer W., "Enhanced Denitrification with methanol at WWTP Zurich-Werdholzli". *Wat. Sci. Tech.*, **33**(12) 117~126 (1996).
- Randall, C. W., "Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal, Technomic Publishing co.,Inc., Lancaster, Pa., (1992).
- Rayne, W. J. and Riley P. S.." Suppression by nitrate of enzymatic reduction of nitric oxide", *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **132**, 258 (1969).
- Rusten B. and Eliassen H., "Sequencing batch reactors for nutrient Removal at small wastewater treatment plants," *Wat. Sci. Tech.*, **28** (10), 233~242. (1993).
- Schlegel H. G., "Allgemeine microbiologie." Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992).
- Schloesing T. and Muntz A., "Sur las nitrification par les fements organisms", *Compt, Rend. Acad. Sc.*, **84**, 301 (1877).
- Schoberl P. and Engel H., "Dar verhalten nitrification kakterien gegenuber gelostem," *Archiv Fin Mikrobiologie.*, 393~404 (1964).
- Sharma B. and Ahlert R. C. "Nitrification and nirtogen removal," *Wat. Res.*, **11**, 897~912 (1977)
- Siebritz I. P., Ekama G. A., and Marais B. W., "A parameter model for biological excess phosphorus removal," *Wat. Sci. Tech.*, **15**(3/4), 127~152 (1983).

- Sison N. F., Hanaki K. and Matsue T., "Denitrification with external carbon source utilizing adsorption and desorption capability of activated carbon.", *Wat. Res.*, **30**(1), 217~227 (1996).
- Skerman V. B. D. and MacRae I. C., "The influence of oxygen availability on the degree of nitrate reduction by pseudomonas denitrification", *Dan. J. of Microbiol.*, **3**, 505~502 (1957).
- Stankewich M. J. Jr., "Biological nitrification with the high purity oxygenation processes," proceeding 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, WestLafayette, Ind. (1972).
- Stensel H. D., Loehr R. C. and Lawrence A. W. "Biological kinetics of suspended-growth denitrification," *J. WPCF*, **45**, 249~515 (1973).
- Stensel H. D., McDowell C. S. and Ritter E. D., "An automated biological nitrification toxicity test," *J. WPCF*, **48**, 2343 (1976).
- Stenstrom M. K. and Poduska R. A., "The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification." *Wat. Res.* **14**, 643~656 (1980).
- Tam N. F. Y., Leung G. L. W. and Wong Y. S., "The effects of External carbon loading on nitrogen removal in sequencing batch reactors" *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 73~81 (1994).
- Thalasso F., Vallecillo A., Garcia-encina P. and FDZ-Polanco F., "The Use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification," *Wat. Res.*, **31**, 55~60 (1997).
- Tsonnis S. P., "Olive oil mill wastewater as carbon source in post anoxic denitrification." *Wat. Sci. Tech.*, **36**(2-3), 53~60 (1997).
- U.S. Environmental Protection Agency, "Manual of nitrogen control. EPA/725/R~93/010," Washington D.C. 874 (1993).
- U.S. Environmental Protection Agency, "Process design manual for nitrogen control," Office of Technology Transfer, Washing, D.C. (1975).

- Werner and Kayser "Denitrification with biogas as external carbon source," *Wat. Sci. Tech.* **23**, 701~708 (1991).
- Wentzel M. C., Ekama G. A. and Marais G.V.R., "Processes and modeling of nitrification denitrification biological phosphorus removal systems," *Wat. Sci. Tech.*, **25**(6), 59~82 (1992).
- Wentzel M.C., Lotter L. H., Ekama G. A., Loenwenthal R. E. and Marais G. V. R., "Evaluation of biochemical uptake of phosphate," *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 567~576. (1991).
- Wertzmark C. T. and Gannon J. J., "Oxygen-nitrogen relationships in auto-trophic nitrification," *Appl. Microbiol.*, **15**, 211 (1967).
- Whurman K., "Effect of oxygen tension in biochemical reactions in sewage purification plants", Proc. 3rd Manhattan Conf., Advances in Biological Waste Treatment, Mcmillan, N. Y. 694 (1963).
- Whurman, K., "Research developments in regard to concept and base values of the activated sludge system in advances in water quality improvement," Ed. Gloyna, E. F. and Eckenfelder, W. W. Jr., University of Texas Press, 143 (1968).
- Wild H. E., Sawyer C. N. and McMahon T. D., "Factors affecting nitrification kinetics," *J. WPCF*, **43**, 1845 (1971).
- Winogradsky M. S., "Researches sur les organismes de la nitrification", *Annals Institute Pasteur*, **5**, 92~104 (1891).
- Wounters-Wassiak K., Heduit A., Audic J. M. and Lefevre F., "Real-time control of nitrogen removal at full-scale using oxidation reduction potential," *Wat. Sci. Tech.*, **30**. 207~210 (1994).
- 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).

- Zayed G. and Winter J, "Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from the daily industry by denitification." *Appl. Microbiol & Biotech.*, 49(4) (1998).
- 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.*, 307~314 (1998).
- 감성희, "연속 회분식 반응조의 자동제어" 부경대학교 환경공학과 석사학위논문 (2000).
- 구리시, "하수고도처리편람" (2000).
- 남광현, 안영호, 민경석, " 발효조 상징수를 외부탄소원으로 이용한 농·어촌 지역 저농도 하수의 생물학적 영양소제거" 대한토목학회논문집, 제20권, 제1-B호, 157~164 (2000).
- 박승국, 김병균, 서인석, 이상일, " 음식물쓰레기의 발효 및 탈질, 탈인 공정에 외부탄소원으로 활용" 한국물환경학회지, 제17권, 제2호, 261~271 (2001).
- 부산광역시, "장립하수처리장 질소 제거를 위한 대체물질개발 타당성 연구 보고서" (2000).
- 서준석, "ORP와 pH측정에 의한 간헐포기 공정에서의 질소 및 인 거동의 예측" 연세대학교 도시공학과 석사학위논문 (2001).
- 윤조희, "SBR을 이용한 생물학적 탈인에 있어 유기물 및 거동에 관한 속도모델" Environmental Research Institute, Kyungnam Univ. 81~94 (1996).
- 이동석, " 생물학적 영양소 제거를 위한 분할주입 SBR공정의 자동제어" 부경대학교 환경공학과 박사학위논문. (2001a).
- 이재성, "음식물 산발효액을 외부탄소원으로 이용한 무산소-호기-무산소-탈기 공정의 하수처리특성" 부경대학교 환경공학과 석사학위논문. (2001b).
- 이호식, "Full-Scale 연속유입식 SBR 공정을 이용한 소규모하수처리장에서 질소제거" 대한토목학회, 제21권, 147~155 (2001).

- 전제옥, 박종문, “ SBR 반응기에서 탄소원에 따른 인 제거 특성 비교” 한국 생물공학회, 춘계학술발표회 및 한일공동 심포지움, 195~196 (1998).
- 최찬식, 김동한, 정태학, “SBR공정에서 질산염이 질소와 인의 제거에 미치는 영향” *J. KSWQ*. Jun, 82~89 (1994).
- 한기백, “연속회분식 반응기에 의한 유기물과 영양염의 동시 제거” 부산대학교 환경공학과 박사학위논문, (1998).
- 환경부, “수질환경보전법” 환경보전협회, (2000).

감사의글

본 논문이 완성되기까지 아낌없는 정성과 관심으로 지도하여 주시고 학문의 길로 이끌어 주시어 제도약의 발판을 마련해 주신 이병헌 교수님의 은혜에 깊은 감사드립니다. 본 논문의 심사위원장으로서 자상하고 면밀하게 검토하여 주신 박창길 교수님, 그리고 심사를 위하여 바쁘신 중에서도 저의 논문을 세밀한 부분까지 지도 조언을 아끼지 않으신 이석모 교수님, 화공과 이민규 교수님과 경성대학교 엄태규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 항상 저에게 관심을 가져주시고 격려하여 주신 이제근 교수님, 여석준 교수님, 강임석 교수님, 그리고 부산대학교 김창원 교수님, 경성대학교 신현무 교수님께도 감사드립니다.

본 논문을 위해 밤낮으로 도움을 아끼지 않으신 하수도 공학 및 폐기물처리 연구실의 강성재 선생, 이은숙씨, 행정적인 일을 적극 도와주신 이재성 학과교조선생, 부족한 선배에게 항상 관심을 가져준 길대수 박사, 최해경 박사, 임성일 선생, 황은주 선생, 감성희씨, 정철우씨, 송원철씨, 이광필씨 그 외 실험실 학부 학생들에게 감사드리며 여러분들의 무궁한 발전을 기원합니다.

또 학위과정을 무사히 마칠 수 있도록 배려와 격려를 하여 주신 부산광역시 환경국 오홍석 국장님과 환경국 직원, 보건환경연구원 이상훈 원장님과 연구원, 강서구 배웅기 청장님과 구청 선·후배·동료들께도 감사드립니다. 그리고 시청에 같이 근무하고 있는 자랑스러운 후배 박남식, 이창근, 박남배, 박종필씨에게도 감사드리며 앞날에 무한한 영광이 있기를 기원합니다.

오늘날의 저를 있게 해 주신 초량본댁에 계시는 아버님께 자식으로 조그만 기쁨을 드리게 됨을 영광으로 생각하며, 방황하기 쉬운 청소년기에 희생적인 사랑으로 저를 뒷바라지하여 주신 큰누나에게 감사를 드리며, 동생을 사랑스럽게 보살펴주시는 큰형, 작은 누나와 형수님, 자형들에게 감사드립니다. 그리고 연전에 고인이 되신 어머니에게도 불효자인 제가 학위를 받았다고 진하고 싶습니다. 맞벌이 부부의 어려운 여건을 감안하시어 저의 가정을 위해 항상 희생하신 장모님, 손위처남인 형님들에게도 저에 대한 지극한 관심에 감사드리며, 항상 격려를 아끼지않고 다정히 대해 주는 처형, 처수씨에게도 감사드립니다.

결혼해서 오늘날이 있기까지 오직 가족들에게 헌신적으로 생활하며 살아온 나의 사랑스러운 아내 손명숙과 과학고에서 열심히 공부할 승현, 몸이 약해 항상 염려스러운 승운 두 아들의 모든 일이 잘 되기를 기원하면서 오늘의 영광을 나누고 싶습니다.