

활성슬러지법에서 정유폐수처리의 동역학적 Simulation

이우범 · 김종오*

여수대학교 건설환경공학부
*목포대학교 환경교육과

(1999년 8월 16일 접수, 2000년 9월 27일 채택)

A Dynamic Simulation for Refinery Wastewater in Activated Sludge Treatment

Woo Bum Lee · Jong O Kim*

Division of Civil & Environmental Engineering, Yosu National University
**Department of Environmental Education, Mokpo National University*

ABSTRACT

A dynamic model was applied to compare the environmental parameters and effluent characteristics of refinery wastewater in activated sludge treatment. The measured DO, pH, MLSS, and COD values were compared with the simulated their results in the activated sludge reactor. As results of simulation, good agreements between the measured and simulated results were investigated. The simulated and measured effluent COD were 19.0~19.4 mg/L and 23.1 mg/L, respectively. The simulated and measured DO were 1.9~2.4 mg/L and 2.2 mg/L, respectively.

Key Words : Activated Sludge, Dynamic Model, Refinery Wastewater, Simulation

요 약 문

정유폐수의 성상에 적합한 동역학적 모델을 적용하여 활성슬러지법으로 처리할 때 모델의 적합성을 검토하기 위하여 실제 정유폐수 처리장 포기조내의 환경인자의 변화와 유출수 특성을 비교하였다. 활성슬러지 포기조내 DO, pH, MLSS, COD의 실제 측정값과 비교하였다. Simulation한 결과, 유출수 평균 COD가 19.0~19.4 mg/L로 측정 COD 23.1 mg/L와 잘 일치하였고, 포기조내 평균 DO는 1.9~2.4 mg/L로 예측되었는데 측정된 평균 DO가 2.2 mg/L로 잘 일치하여 모델의 정유폐수 처리장의 적용 가능성이 검토되었다.

주제어 : 활성슬러지법, 동역학적 모델, 정유폐수, Simulation

1. 서 론

정유폐수는 페놀류, 오일, 그리스, 유기화합물, 암모니아, 황산염과 같은 여러 가지 특성이 있는 오염물질로 구성된 혼합폐수로서 정제과정에서 필연적으로 배출되는 것도 있으나, 폐수 중의 오염물질은 각 탱크와 배관펌프 등에서 새어나와서 유출되는 것이 대부분이다. 정유폐수처리하는 기름 제거 방법이 중요한 제거 요소 중 하나이며 기름을 제거하는 공정은 API(America Petroleum Institute)에서 제안한 공정과 DAF(Dissolved Air Flotation)이 있다. API공정은 폐수 탱크내에 혼합된 기름방울을 비중차에 따라 부상분리 시키는 것이고 DAF는 아주 작은 공기방울을 액체 속에 넣어줌으로서 입자와 공기방울과 합한 부력이 분리된 입자를 물 위로 떠오르게 하여 제거하는 방법이다. 이와 같이 일차 제거된 정유폐수는 활성슬러지법을 이용하여 처리하는 것이 개략적인 정유폐수 처리 공정이다.

최근에는 새로운 처리 시설을 개발할 때 Pilot test를 하지 않고, 반응조내 오염물질의 거동을 Simulation을 통하여 비교적 손쉽게 예측함으로써, 이것을 설계 및 운영 관리에 이용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 처리장을 운영할 때 불가피한 조건에 대해서 반응조의 변화가 발생하면 상황을 정확하게 예측하고 운영 관리의 효율화, 최적화를 달성하고자 하는 동역학적 접근방법을 적용하려는 연구도 진행되고 있다. 이를 위하여 처리장의 상황을 자동화 System으로 연계시키려는 노력이 활발하게 연구되고 있으며 공정 운영상 문제점을 파악하는 모

델의 개발 및 적용할 필요성이 대두되고 있다.^{1~3)} 1986년에 IAWQ(International association on water quality)에서는 활성슬러지 공정 중 질소변화 예측을 위한 모델을 구성한 이후 IAWQ 모델을 근간으로 질소와 인을 효율적으로 처리할 수 있는 방법을 연구하고 개념을 확장시켰다.⁴⁾

본 연구에서는 IAWQ의 Activated Sludge No.1, 2 모델^{5,6)}을 기본으로 하여 정유폐수의 성상에 적합한 동역학적 모델인 PRASIM(Petroleum Refinery Activated Sludge in Model)을 적용하였으며, 정유폐수를 활성슬러지법으로 처리할 경우, 이러한 모델의 적합성을 검토하기 위하여 실제 정유폐수 처리장 포기조 내의 환경인자의 변화와 유출수 특성을 비교하였다. 이러한 오염물질을 Simulation한 결과와 활성슬러지 포기조내 DO, pH, MLSS, COD에 대한 실제 측정값과 비교함으로써 모델의 적합성을 검증하였다.

2. 모 델

Bryant,⁷⁾ Wentzel 등^{8,9)}이 활성슬러지 모델을 도시하수처리장의 포기조내 산소소비율을 예측하고자 모델을 구성한 이후로 활성슬러지의 모델화가 지속적으로 진행되었으며, 1986년 IAWQ 연구진이 질소 제거를 위한 동역학 모델인 IAWQ Activated Sludge No.1을 개발하였고 또한 인의 처리를 포함한 IAWQ Activated Sludge No.2를 1995년에 선보이게 되었다.

2.1. IAWQ Activated Sludge No.1

IAWQ Activated Sludge 모델은 탄소의 산화, 질산화 및 탈질산화까지 예상할 수 있는 모델이며 기체상은 O₂, N₂, CO₂로 구성되어지며 모든 기체 물질들과 기체 혼합물들은 이상적인 기체로서 움직이게 된다는 가정을 하였다. 또한, 기상 및 액상 물질들은 완전히 혼합상태이며 부피는 항상 일정하다.

IAWQ 모델은 유기물질 중 생물학적 분해성 및 용존성 혹은 입자성에 따라 4가지로 구분하였으며 Fig. 1에 전체적인 구성을 나타내었다. 용존성 난분해 유기물(Soluble Inert COD, S_i)은 유입되는 농도가 정상상태 반응에 의해 변화되지 않고 유출수로 방출된다. 입자성 난분해 유기물(Particulate Inert Organic Matter, X_i)은 유출수로 나가지 않고 활성슬러지 반응조내에 축적되어 유입되는 농도보다 반응조에서의 농도가 높아지게 된다. 생물학적 분해가 쉬운 유기물(Readily Biodegradable Organic Matter, S_s)은 활성슬러지 반응조에서 종속영양 박테리아에 의해 쉽게 분해되는 비교적 간단한 물질로 구성되어 있다. S_s와 S_i는 일반적 COD를 의미한다. 생물학적 분해가 느린 유기물(Slowly Biodegradable Organic Matter, X_s)은 입자성물질과 같이 취급한다. 이러한 물질들은 가수분해되어 생물학적 분해가 쉬운 유기물로 전환되는 비교적 복잡한 구조를 가진다. 종속영양 미생물(Heterotrophic Biomass, X_{BH})은 호기성과 무산소(Anoxic) 조건에서 생물학적 분해가 쉬운 유기물을 이용하여 성장한다. 혐기성상태에서 성장은 정지하며 부패에 의해 감소된다. 미생물의 부패는 X_s와 입자상 물질(Particulate Products, X_p)을 생성하게 된다. 생물학적으로 분해 가능한 질소성분은 암모니아성 질소(S_{NH}), 용존성 유기물질(S_{ND})로 나뉘어 진다. 입자성 유기질소는 가수분해에 의하여 용존성 유기질소가 된다. 용존성 유기질소는 박테리아에 의해 암모니아성 질소로 전환된다. 이러한 반응을 Ammonification이라고 한다. 암모니아성 질소는 종속영양 미생물의 세포합성 뿐만 아니라 독립영양 미생물 성장의 질소원으로 이용된다. 암모니아성 질소는 독립영양 미생물에 의해 질산성 질소(S_{ND})로 되며 무산소상태에서 탈질산화를 위해 최종 전자수용체로 이용된다.

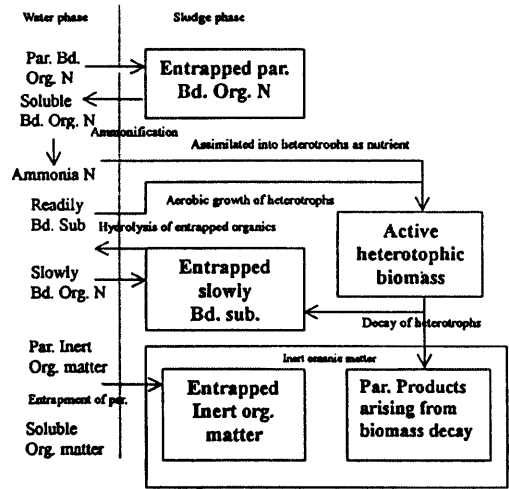


Fig. 1. Flow diagram of the IAWQ activated sludge model No. 1 (Org.: organic, Par.: particulate, N: Nitrogen, Bd.: biodegradable, Sub.: substrate).

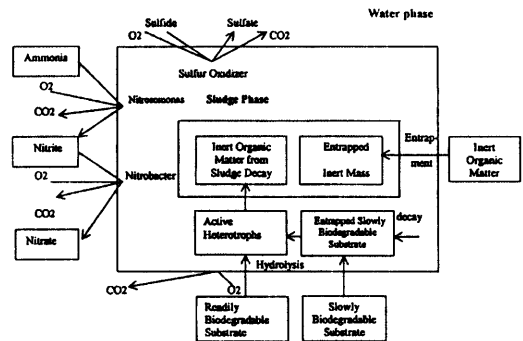


Fig. 2. Schematic diagram of PRASIM.

용존산소는 호기성 상태에서 독립영양과 종속영양 박테리아에 의해 소모된다. 모델 구성에 고려된 반응은 변수의 증가 및 감소와 관련된 8개의 반응이 고려되었다.^{10,11)}

2.2. PRASIM

PRASIM은 IAWQ Activated Sludge No.1의 가정 조건과 비교할 때 기체상 존재가능한 물질들 O₂, CO₂로 구성하였고 나머지 가정 조건은 IAWQ 모델과 일치한다. 포기조는 복잡한 혼합성 물질과 연속 흐름 반응조로 설계되었으며, 전체적 구성은 Fig. 2에 도시하였다.¹⁰⁾

이 모델에서는 입자성물질을 미생물로 대표하는 것으로 모델화하였는데 모든 입자성물질의 합을 MLSS라고 표현하였다. 따라서, MLSS의 환산을 위해서 COD와 VSS 농도 비율인 1.48을 이용하여 미생물량으로 추정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 현장자료의 분석

여천 산업단지내 A 정유회사의 1994년 8월 1일부터 1994년 9월 13일까지 측정자료를 PRASIM에 적용하였는데 포기조 용량, 유입유량, 반송율, 포기조 수, 운전온도는 각각 5085 m³, 15,000 m³/day, 50%, 6개, 27°C이었다. 또한, 입력값 중 COD는 Table 1에서 표현한 도시하수 처리시 COD를 구분하는 방법을 토대로 입력값을 산정하였는데 이는 특정폐수에 관한 세부적인 COD 분류 자료가 없어 Orhon²⁾이 제시한 자료로 가정하여 이용하였다. Table 2는 A 정유회사 측정자료로서 유량균등조를

Table 1. COD components of raw domestic wastewater in a total COD²⁾

COD classification	Percent (%)
Soluble inert organic matter COD	0.025
Readily biodegradable substrate COD	0.15
Slowly biodegradable substrate COD	0.525
Particulate inert organic matter COD	0.1
Active heterotrophic biomass COD	0.195
Active nitrification autotrophs COD	0.0025
Active sulfide-oxidation autotrophs COD	0.0025

Table 2. Characteristics of a petroleum wastewater

Item Value	COD (mg/L)		SS (mg/L)		MLSS (mg/L)	DO (mg/L)	pH
	IN	OUT	IN	OUT	Aeration tank	Aeration tank	
MIN	41.2	13.0	3	3	1,360	0.7	7.1
MAX	148.7	24.0	57	125	1,780	4.2	7.3
AVG	72.3	23.1	14.1	35.6	1,560	2.2	7.2
SD	16.4	2.71	10.4	25.5	77.2	0.9	0.9

거치고 난 후의 활성슬러지 공정상 유입수의 COD값은 평균 72.3 mg/L이었으며, 최고 148.7 mg/L로서 상당한 변동이 있음을 알 수 있다. 유입수의 SS는 평균 14.1 mg/L이었으며, 유출수의 SS값은 35.6 mg/L로서 유입수보다는 유출수의 SS값이 높은 것이 특징이었다. 운전중의 평균 MLSS와 DO는 각각 1,560 mg/L, 2.2 mg/L값을 나타내고 있었다.

3.2. Simulation

PRASIM에 사용된 입력값, 초기값 및 변수값은 A 정유회사의 측정자료를 근거로 하였으며, 변화시킨 자료의 구체적인 설명은 아래에 기술하였다.

3.2.1. 입력자료 및 동역학계수

입력자료 중 동역학적 상수와 양론계수들은 Yuan¹⁰⁾이 제시한 값을 도입하여 프로그램을 운영하였다. COD 초기값 환산근거는 Table 1에 기술된 것처럼 Orhon²⁾의 도시하수 처리장 측정자료를 토대로 A 정유회사 유입수 COD 농도를 7가지로 세분화 시켜서 S_i는 13.8 mg/L, S_s는 10.8 mg/L, X_i는 7.2 mg/L, X_s는 37.9 mg/L, X_{BH}는 2.1 mg/L, X_{BAN}(활성 독립영양 질산화 미생물)은 0.18 mg/L, X_{BAS}(활성 독립영양 황산화 미생물)은 0.18 mg/L로 가정하였으며 유출수 COD 환산은 분해가 어려운 물질(Inert Biomass)은 COD에서 제외시키고 이외의 물질인 S_i와 S_s만을 COD 초기값으로 선정하였다. 또한 유입수 DO는 0.001 mg/L로 입력하고 초기 DO농도는 2 mg/L로 입력하여 Simulation 하였다. 현장자료로 이용된 A 정유회사에서 기본적인 활성슬러지법의 유량, 체적, 포기조 수, 온도, 반송율 등을 이용하여 결과치를 분석하였다.

3.2.2. Simulation

PRASIM 모델을 PC에서 MS-FORTRAN를 이용하여 Compile 하였다. Computer Simulation에서는 활성슬러지 공정의 운전기간은 1,000시간으로 운영하였고 Δt 는 0.001시간 간격으로 하였으며 모델의 시간당 변화량의 결과치를 예측하는 방법 중 오차를 최소로 할 수 있는 방법인 Runge-Kutta 4 차식으로 미분식을 풀었다.

Simulation은 유입수 변화조건을 바꿀 수 있는데 다음과 같이 3가지 경우이다. 유입수 특성이 일정한 경우(Constant, T1), 유입수 특성이 Sin 형태로 변화하는 경우(Sinusoidal, T2)와 유입수 특성이 Random인 경우(Actual diurnal data, T3)로서 유입수 양과 농도를 바꾸어서 입력할 수 있다. 변화 조건에 대하여 구체적으로 보면 먼저 Constant는 유입수 농도와 양이 일정하게 유입되는 상태이고, T2는 유입수 농도와 양에 일정한 편차를 주어 그 편차의 범위에서 24시간 동안 농도가 변화되는 것을 의미한다. 또한, T3는 유입수 농도가 24시간 동안에 Random하게 변화되는데, 시간당 변화정도는 내부보간법에 의하여 결정되어서 여기서 얻어진 값을 입력하여 유입수 농도와 양을 변화시키는 방법이다. T2는 S_0 와 X_0 를 변동시킬 수 있는데, 유입수에 일정하게 변동을 주고, T3에서 변화를 줄 수 있는 변수는 S_0 로서 변동의 폭은 1.5시간마다 각각의 농도를 입력하여 Simulation하였다.

본 연구에서 T2의 경우 30%의 변동을 주어 유입수량을 변화시켰고, T3는 0.5~1.5배만큼 변화를 주었다. 충격부하는 T3에서 13.5시간~15.5시간대에 COD의 유입량을 10배 정도로 증가시켜 입력하였다.

3.3. Simulation 결과

실험자료를 토대로 하여 COD, DO, pH, MLSS 값을 비교하여 PRASIM 프로그램을 수행하였다.

3.3.1. COD

Simulation한 결과, 유출수 COD의 변화과정은 Fig. 3에 도시하였고, A 정유회사 현장자료를 분석하면 유입수 평균 COD와 표준편차는 각각 72.3

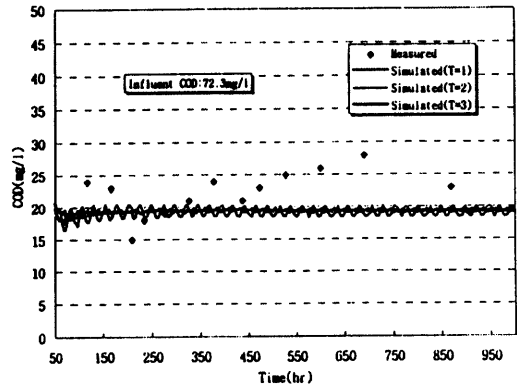


Fig. 3. Comparison between the measured and simulated effluent COD.

mg/L, 16.4 mg/L, 유출수 경우는 각각 23.1 mg/L, 2.7 mg/L이었다. Simulation 예측 결과를 보면 T1일 때 유출수 평균 COD와 표준편차는 19.1 mg/L, 0.24 mg/L, T2(Variation: 30%)일 경우는 19.0 mg/L, 0.71 mg/L, T3인 경우는 19.4 mg/L, 0.18 mg/L로 예측되었다. Simulation 결과치 분석은 안정화 시점으로부터 최종시간까지로 구하였다. 안정화되는 시점을 기준으로 한 이유는 유기물이 큰 변화없이 일정하게 분해되는 시점을 안정화 상태로 보고 그 시점에서 제거율을 산정하였다. 안정화된 시간은 T1, T2, T3이 모두 150시간 대이고 제거율은 약 73%정도로 예측되었다. T1, T2, T3 표준편차 분포가 적은 이유는 생물학적 분해가 느린 기질의 영향이라고 분석되며 만약 T2조건에서 변동의 폭을 넓게 주면 현장자료에 거의 근접하는 유출수 COD농도가 예측될 것으로 여겨진다. 하수의 경우 실제 물리화학적 특성파악에 한계가 있지만 IAWQ 모델의 Simulation 과정에서 예측값과 실측값의 높은 상관성을 나타내고 있다.¹²⁾ PRASIM 모델을 이용한 정유폐수에 관한 기존 연구가 거의 없어서 비교를 할 수 없지만 모델의 적용 가능성을 보여 주고 있다.

3.3.2. DO

DO는 Fig. 4에 변화 상태를 나타내었고, 이 모델에서는 DO를 산소소비율과 산소전달율을 고려하고 있다. 특히, 산소소비율은 S_0 , NH_3-N , HS^- 의 영향

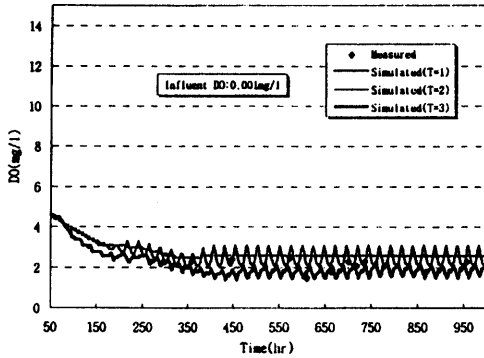


Fig. 4. Comparison between the measured and simulated DO.

을 받기 때문에 이것을 변화시킬 수 있는 조건을 가지고 있는 T2와 T3, 2가지 조건에 중점을 두었다. A 정유폐수 현장자료는 포기조내 평균 DO와 평균을 기준으로 한 변동폭은 각각 2.2 mg/L, ±60%이었다. 안정화 상태에서 Simulation결과치를 보면 T1일 때 포기조내 DO 평균은 2.5 mg/L, T2일 경우는 포기조내 평균 DO와 평균을 기준으로 한 변동폭은 2.4 mg/L, ±20%, T3일 경우는 1.9 mg/L, 0.8~1.3배로 예측되었다. T2일 경우는 유입수 DO는 변동폭이 평균을 기준으로 해서 ±30%이고, 포기조내 DO는 ±20%로서 유입수 DO 변동폭보다 포기조내 변동폭이 적어져서 포기조가 문제점없이 운전되었다. 측정값과 예측치를 가지고 포기조내 DO의 평균값과 비교할 때 T2의 이용 가능성이 높고 변동을 증가시키면 거의 일치시킬 수 있을 것으로 본다. T3이 포기조내 DO가 낮게 형성되는 Simulation결과치가 나왔는데 그것은 유입수 시간당 S_0 입력값이 0.5~1.6배까지 높게 입력되었기 때문에 용존산소 소비율이 높아져 변동폭이 낮은 것으로 사료된다. 3가지 조건 중에 포기조내 용존산소 농도를 예측하는데 가장 적합한 것은 T2이었다.

3.3.3. pH

pH는 유입수 7.0으로 운영하였는데 이것은 모래여과시설의 유출수 pH를 근거로 하였다. pH가 변화되는 과정은 Fig. 5에 나타내었고, Simulation 결과 T1, T2, T3 모두 pH 7.5로 예측되었고, 측정자료가 pH 7.1~7.3 정도인 것에 비교하면 0.2 정도의 오차를 보이고 있다. PRASIM 모델내에서 전

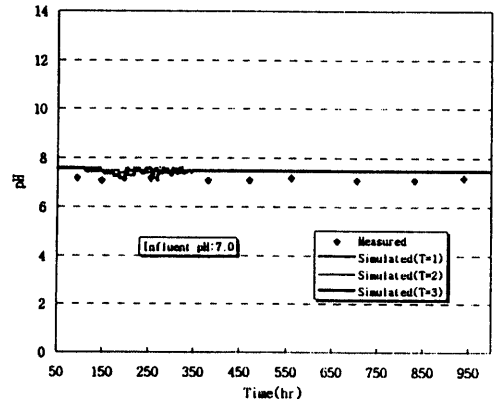


Fig. 5. Comparison between the measured and simulated pH.

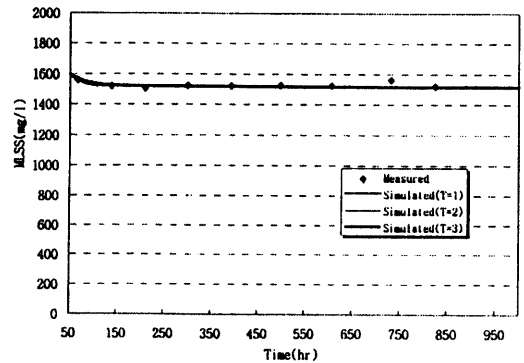


Fig. 6. Comparison between the measured and simulated MLSS.

체적 반응식에 의한 pH 계산이 7.5로서 초기 350 시간 이내에서는 약간의 변화를 나타낸 후 그 이후에는 안정적으로 유지되었다. 또한 표준편차도 T1, T2, T3 모든 경우가 0.059~0.063 범위로서 유사하게 예측되었다.

3.3.4. MLSS

Fig. 6에서 같이 MLSS Simulation 결과 T1, T2, T3이 모두 일정한 농도인 1,518~1,595 mg/L분포로 예측되었고 현장측정 자료는 1,360~1,780 mg/L로 미루어 보아 3가지 형태 모두가 Simulation 결과와 상당히 일치되는 것으로 예측되었다. 측정 MLSS와 예측 MLSS가 다른 변수에 비해 가장 잘 일치하는 것으로 검토되었으며 PRASIM은 MLSS를 계산하는데 적합한 것으로 조사되었다.

4. 결 론

정유폐수를 활성슬러지법으로 처리할 때 오염인자를 모델화시킨 PRASIM을 이용하여, 각종 유입수 농도 변화에 따른 활성슬러지 포기조 및 유출수에 대한 DO, pH, MLSS, COD의 처리시간에 따른 변동상황을 Simulation한 예측값과 실제 측정값과 비교하였다. Simulation 조건은 유입수의 특성이 일정한 경우(T1), 유입수의 특성이 Sin형태로 변화하는 경우(T2), 유입수의 특성이 Random인 경우(T3)로 나누어 실시하며 포기조내 유출수의 변동이 어떻게 진행되는지를 파악하여 다음과 같은 결론에 도달하였다.

PRASIM을 이용하여 A 정유폐수를 Simulation한 결과, T2 경우에서 유출수 COD 평균이 19.0 mg/L이고 A정유회사에서 측정한 평균 COD값 23.1 mg/L로 약 4 mg/L의 오차를 나타내었고, DO는 T2에서 포기조내 평균이 2.4 mg/L로 예측되었는데 A정유회사의 포기조내 평균은 2.2 mg/L에 잘 일치하여 PRASIM모델의 정유폐수 처리장의 적용 가능성이 검토되었다.

PRASIM을 이용하여 정유폐수 처리시 발생될 수 있는 오염물질들을 Simulation을 통하여 예측하였는데 이러한 오염물질의 예측결과를 자동화 시스템과 접목시킨다면 활성슬러지법에서 발생하는 운영관리상의 문제점이나 해결 방안까지도 제시할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 서인석, 간헐폭기 활성슬러지 시스템에 의한 양돈폐수의 영양염류처리, 충북대학교 대학원 박사학위논문, pp. 122~146(1995).
2. Orhon, D., Modeling of Activated Sludge Systems, Technomic Publishing Company, pp. 265~274(1995).
3. Patry, G. G., Dynamic Modeling and Expert System in Wastewater Engineering, Lewis Publishers, pp. 17~33(1992).
4. Steven, Y., "A Steady State Model for the Single Activated Sludge System-I. Model Description," *Water Research*, **29**, 137~145(1995).
5. Activated Sludge Model No.1, IAWQ Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment Processes(1986).
6. Activated Sludge Model No.2, IAWQ Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment Processes(1995).
7. Bryant, J. O., Continuous Time Simulation of the Conventional Activated Sludge Wastewater Renovation System, Ph.D. Dissertation, Clemson University(1972).
8. Wentzel, M. C., Ekama, G. A., and Marais, G. v. R., "A General Model for the Activated Sludge Process," *Prog. Water Technology*, **12**, 47~77(1980).
9. Wentzel, M. C., Ekama, G. A., and Marais, G. v. R., "Kinetics of Nitrification and Denitrification Biological Excess Phosphorus Removal System-A Review," *Water Science and Technology*, **23**, 555~565(1991).
10. Yuan, W., Dynamic Model and Expert Systems for the Activated Sludge Process, Ph.D. Dissertation, University of California-Los Angeles(1994).
11. Yuan, W., Yin, M., Stenstrom, M. K., and Okrent, D., "Development of an Expert System to Improve Operation and Control for an Activated Sludge Treatment System," *Presented at the 6th Annual Conference & Exposition, Water Environment Federation, Anaheim, California, October 3~7(1993)*.
12. Henze, M., "Characterization of Wastewater for Modelling of Activated Sludge Processes," *Water Science and Technology*, **25**, 1~15(1993).