

활성슬러지 모델 수정을 통한 동시 질산화 · 탈질 반응 해석

김효수 · 김예진* · 이성학** · 문태섭 · 최재훈 · 김창원†

부산대학교 환경공학과 · *부산대학교 환경기술산업개발연구소 · **엔바이론소프트

(2007년 12월 5일 접수, 2008년 1월 24일 채택)

Interpretation of Simultaneous Nitrification & Denitrification Reaction by Modifying Activated Sludge Models(ASMs)

Hyosu Kim · Yejin Kim* · Sunghak Lee** · Taesup Moon · Jaehoon Choi · Changwon Kim†

Department of Environmental Engineering, Pusan National University

*Institute for Environmental Technology and Industry, Pusan National University · **Environsoft Co. Ltd.

ABSTRACT : Simultaneous nitrification and denitrification means that nitrification and denitrification occur concurrently in the same reaction vessel under low DO concentration. Some mathematical models developed to simulate simultaneous nitrification and denitrification reaction, but they have the complex model structures or have limitations of model application. To solve these problems, if possible that predict the behavior of simultaneous nitrification and denitrification reaction by activated sludge model, structures of the model is less complex than previous models and applies the various operation conditions. But original activated sludge models have difficulties in representing the denitrification reaction under aerobic condition. So the aim of this study is to interpret simultaneous nitrification and denitrification reaction by modifying activated sludge model. Original activated sludge model No.1(ASM1) was selected and modified. The simulation result in modified ASM1 predicted appropriately for the measured data. This indicates the structures of ASM1 are properly improved for interpretation of simultaneous nitrification and denitrification reaction.

Key Words : Simultaneous Nitrification and Denitrification, Sequencing Batch Reactor, Mathematical Models, Activated Sludge Model No.1, Modified ASM1

요약 : 동시 질산화 · 탈질은 낮은 DO 농도로 유지되는 동일한 반응조에서 질산화 반응과 탈질 반응이 동시에 발생함을 의미한다. 동시 질산화 탈질 반응을 모사할 수 있는 몇몇 수학적 모델들이 개발되었지만, 모델 구조가 복잡하거나 모델을 적용하기 위한 다양한 제한 지식을 얻어야만 정확한 결과를 얻을 수 있어 범용적인 모델 적용에 한계점이 있는 단점이 있었다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해, 동시 질산화 · 탈질 반응이 반응기 내 DO 농도의 부분적 부재로 발생한다는 가정 하에, 만약 활성슬러지 모델을 사용하여 동시 질산화 · 탈질 반응의 거동을 해석할 수 있다면, 모델의 구조가 다른 개발된 모델들보다 복잡하지 않고, 다양한 운전 조건에서 모델이 활용될 수 있을 것으로 판단하였다. 하지만 기존의 활성슬러지 모델로는 호기 조건에서 발생하는 탈질 반응을 표현하기 어려운 점이 있기 때문에, 본 연구에서는 활성슬러지 모델을 수정함으로써 동시 질산화 · 탈질 반응을 해석하고자 하였다. 활성슬러지 모델 No.1(ASM1)이 선택이 되어 탈질 반응식이 수정되었으며, 수정된 ASM1의 시뮬레이션 결과는 측정값의 거동을 잘 모사하였다. 이를 통해 수정된 ASM1은 실험 결과에 기반하여 구한 η_g 의 값과 호기 조건에서의 탈질 반응을 모사하기 위해 수정된 Monod 식의 영향으로 모델의 구조가 본 연구의 실험 결과에서 확인된 동시 질산화 · 탈질 반응을 해석할 수 있도록 구성되었다고 사료된다.

주제어 : 동시 질산화 탈질, 연속 회분식 반응기, 수학적 모델, 활성슬러지 모델 No.1, 수정된 ASM1

1. 서론

부영양화의 주된 원인이 되고 있는 질소 및 인의 제거를 위해 생물학적으로 개발된 다양한 처리 공정들의 대표적인 특성은 반응기 내 운전 조건을 호기 조건과 무산소 조건으로 구분하여 조성해 줌으로써 제거 반응을 수행한다는 점이다. 운전 조건을 구분하는 주요 인자는 DO(Dissolved oxygen)로써, DO 농도가 2 ppm 이상일 때 원활한 질산화 반

응과 인 흡수 반응이 발생하고, DO가 0 ppm에 가까울수록 탈질 반응과 인 방출 반응이 발생하게 된다. 기존의 하 · 폐수 처리 공정은 이와 같이 DO 농도에 따라 운전 조건을 공간적으로 구분하여 고도 처리를 수행하여 왔다.

전통적인 하 · 폐수 처리 공정에서 운전 조건을 구분하여 유기물 및 영양염류를 처리한 점과는 반대로, 동시 질산화 · 탈질 공정은 이상적인 운전 조건하의 동일한 반응조에서 질산화 반응과 탈질 반응이 동시에 발생하는 공정으로,¹⁾ 전통적인 생물학적 공정과 비교했을 때 반응기의 부피 감소, 처리 시간 절약, 에너지 절약 등의 장점을 가지고 있다.²⁾

동시 질산화 · 탈질 공정에 관한 이론적인 해석은 크게 두

† Corresponding author

E-mail: cwkim@pusan.ac.kr

Tel: 051-510-2416

Fax: 051-515-5347

가지 범주로 나누어진다; 물리적으로, 낮은 DO 농도에서 미생물 플럭의 크기가 150 μm 이상이면 호기조건에서 탈질 반응이 일어나기에 충분한 무산소 상태가 플럭 내부에 존재할 수 있는 것으로 알려져 있다.³⁾; 생물학적으로, *Alcaligenes faecalis*, *Thiosphaera pantotropha*와 같은 몇몇 특정 미생물종은 호기조건에서 탄소원과 에너지를 이용하여 NH₄⁺-N을 N₂ 가스로 전환시켜 동시 질산화·탈질 반응을 수행하는 능력이 있다고 언급되었다.²⁾

동시 질산화·탈질 반응의 거동 모사가 가능한 수학적 모델로는 침지형 고정상 생물막 공정(submerged fixed bed reactor)의 반응을 모사하기 위해 개발한 모델⁴⁾과 SBR 반응기에 대해서 개발한 동적 미생물 플럭 모델⁵⁾ 등이 보고되었다. 언급한 모델들은 모델 구조가 복잡하거나, 모델을 적용하기 위한 다양한 제반 지식을 얻어야만 정확한 결과를 얻을 수 있는 단점이 있는데 이는 동시 질산화·탈질 공정에 관한 이론적인 해석에 근거하여 모델을 개발하기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 동시 질산화·탈질 반응이 반응기 내에서 DO 농도가 부분적으로 부재하기 때문에 발생한다는 이론적인 가정 하에 활성슬러지 공정에서 널리 사용되고 있는 활성슬러지 모델(ASMs)로 동시 질산화·탈질 반응을 해석하고자 하였다. 하지만 기존의 활성슬러지 모델은 모델 구조가 운전 조건에 따라 질산화 반응과 탈질 반응이 개별적으로 발생하도록 구성되어 있으므로 동시 질산화·탈질 반응에 모델을 적용할 때 이에 대한 고려가 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 먼저 동시 질산화·탈질 반응의 실험 자료를 얻기 위해 연속 회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor)를 이용하여, DO 농도의 변화시켜가며 동시 질산화·탈질 반응이 발생하는지 확인한 후, 활성슬러지 모델 No.1을 선택하여 모델 내 탈질 반응식을 수정함으로써 실험 결과에서 확인된 동시 질산화·탈질 반응을 해석하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상 반응기 및 운전 조건

본 연구에서는 유효부피 5 L인 연속 회분식 반응기 2 sets를 사용하여 실험을 수행하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용된 회분식 반응기의 구조를 나타내고 있다. 반응기의 재질은 아크릴로 구성되었고, 각각의 회분식 반응기에는 교반기와 산기기가 장착되어, 무산소 조건과 호기 조건을 설정할 수 있도록 구성하였다. 실험 기간 동안 내부 온도는 22℃로 일정하게 유지시켰으며, 데이터의 수집을 위해 DO와 pH sensor를 장착하였다. 본 연구에서 사용된 대상 슬러지는 부산 U 위생사업소 RABC 공정의 호기조 슬러지를 사용하였고, 유입 원수는 합성 폐수를 조제하여 주입하였다.

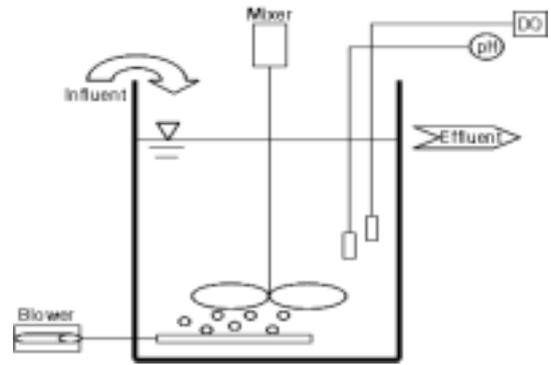


Fig. 1. Schematic of SBR.

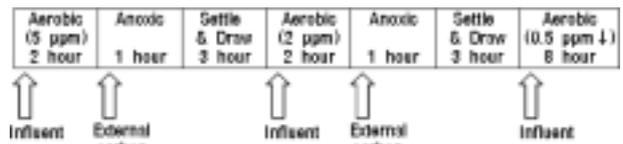


Fig. 2. Operational conditions of experiments(RUN1 and RUN2).

문헌을 통해 효율적인 동시 질산화·탈질 공정은 0.5 ppm 이하의 낮은 DO 농도에서 발생하며,⁶⁾ 다양한 운전 조건 중 DO 농도가 동시 질산화·탈질 공정에서 가장 중요한 요소²⁾라고 언급하였고, 본 연구의 이론적인 가정도 DO 농도에 근거하기 때문에 우선 DO 농도의 변화에 따라 동시 질산화·탈질 반응의 발생 여부를 확인하기 위해 Fig. 2의 운전 조건 하에서 두 번의 실험(RUN1, RUN2)을 수행하였다. 먼저 DO 농도가 5 ppm 이상으로 유지되는 조건에서 NH₄⁺-N와 NO₂⁻-N 및 NO₃⁻-N의 농도 변화를 확인하고, 2시간의 호기 조건이 지난 후, 연속적으로 무산소 조건에서 외부탄소원을 주입하여 NH₄⁺-N와 NO₂⁻-N 및 NO₃⁻-N의 농도 변화를 파악하였다. 1시간의 무산소 조건이 끝난 후 3시간의 침전과 배출 기간 동안 상등수 1 L를 배출시켰다. 연속적으로 DO 농도가 2 ppm 이상으로 유지되는 2시간의 호기 조건과 1시간의 무산소 조건에서 동일한 운전 조건하에 실험을 수행하였다. 침전과 배출 기간 후 최종적으로 0.5 ppm 미만의 낮은 DO 농도에서 8시간 동안 운전하면서 NH₄⁺-N와 NO₂⁻-N 및 NO₃⁻-N의 농도 변화를 평가해 보았다. 침전과 배출 기간은 반응기 내 미생물이 충분히 침전되어 상등수로 유출되는 현상을 방지하기 위해 3시간으로 길게 선정하였다.

2.2. 공정 모델 선정 및 수정

생물학적 영양염류 제거 공정에 대해 모사 가능한 활성슬러지 모델로는 ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3와 인 제거 반응 모사를 위한 EAWAG Bio-P module이 있다.⁷⁾ 이 중 본 연구에서는 생물학적 탄소 및 질소 제거 모사가 가능하면서도 질산화 반응 및 탈질 반응에 대해 가장 간단하지만, 반응에 대해 명료하게 표현되어 있어 모델 수정이 용이하고, 수정된 모델이 동시 질산화·탈질 반응을 적절히 해석할 수 있을 것으로 판단되는 활성슬러지 모델

No.1(ASM1)을 선정하였다. 기존 ASM1은 질산화 반응과 탈질 반응이 호기, 무산소 조건에 따라 개별적으로 반응이 발생하도록 모델 구조가 구성되어 있으므로 동시 질산화·탈질 반응 해석을 위해 본 연구에서 모델 내 탈질 반응식 중 무산소 조건에서의 반응을 나타내주는 보정계수와 동역학식을 수정하였다.

2.2.1. 활성슬러지 모델 No.1 내 보정계수 수정

식 (1)은 활성슬러지 모델 No.1(ASM1)의 탈질 반응식을 나타내고 있다. 반응기로의 유입과 유출을 제외한 탈질 반응식에서 질산염의 농도는 호기 조건에서 질산화 반응에 의해 생성되는 질산염의 농도와 탈질 반응에 의해 제거되는 질산염의 농도의 합으로 구성되어 있다.

$$\gamma_{S_{NO}} = \frac{1 - Y_H}{2.86 Y_H} \cdot \eta_g \cdot \mu_H \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{BH} + \frac{1}{Y_A} \cdot \mu_A \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{BA} \quad (1)$$

동시 질산화·탈질 공정에서 탈질 반응은 산소가 존재하지 않는 무산소 조건에서의 탈질 반응 속도보다 그 속도가 느려지게 될 것으로 사료되는데, 이는 비록 낮은 농도이지만 산소 농도가 수중에 존재하여 탈질 반응에 의한 종속영양균의 성장을 방해할 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 탈질 반응식 내 η_g 의 값은 문헌에서 언급한 기본값⁷⁾을 사용하지 않고 실험 결과에 기반한 값을 사용하고자 한다. 사용될 η_g 의 값은 기존 η_g 보다 더 낮게 될 것으로 가정하여 임의의 α 라는 값을 곱하여 구하기로 한다. α 는 동시 질산화·탈질 반응 시 얻어지는 NO_{x-N} 제거율을 실험에서 얻어지는 무산소 조건에서 탈질 반응 시의 NO_{x-N} 제거율로 나누어서 구해지는 값으로 설정하였다.

$$\alpha = \frac{\text{동시 질산화·탈질반응 시 } NO_{x-N} \text{ 제거율}}{\text{무산소 조건에서 탈질 반응 시 } NO_{x-N} \text{ 제거율}} \quad (2)$$

2.2.2. 활성슬러지 모델 No.1 내 동역학식 수정

식 (1)에서 나타난 활성슬러지 모델 No.1(ASM1)의 탈질 반응식은 산소에 대해 저해를 받는 Monod 식인 $\{K_{O,H}/(K_{O,H} + S_O)\}$ 을 포함하고 있고, 이 식은 무산소 조건과 같이 DO 농도가 0 ppm에 가까울수록 반응이 활발히 발생하고, 호기 조건과 같이 DO 농도가 높은 환경에서는 반응이 저해를 받도록 구성되어 있어 모델 내 탈질 반응은 DO 농도가 점차 낮아짐에 따라 원활히 발생하고, DO 농도가 높아지면 조금씩 발생하지 않게 되므로 탈질 반응과 DO 농도의 역수가 비례 관계를 가지는 형태로 표현되어 있다.

$$\text{탈질 반응} \propto \frac{1}{S_O} \quad (3)$$

본 연구에서는 낮은 DO 농도의 호기 조건에서 탈질 반응이 발생하는 동시 질산화·탈질 반응을 활성슬러지 모델 No.1로 해석하기 위해, 탈질 반응식 내 저해 Monod 식을 식 (4)와 같이 수정하였다.

$$\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \rightarrow \frac{1/S_O}{K_{OH} + 1/S_O} \quad (4)$$

수정된 Monod 식은 본 연구에서 독창적으로 고안한 구조로 되어 있으며, DO 농도에 따라 기존의 저해 Monod 식과 비교하여 어느 정도 차이가 발생하는지 확인하기 위해 Table 1에 DO 농도에 따른 두 Monod 식의 계산 결과를 나타내었다. Monod 식 내의 $K_{O,H}$ 값은 활성슬러지 모델 No.1 내 매개변수 기본값⁷⁾인 0.2를 사용하였다.

Table 1에서 $\{K_{O,H}/(K_{O,H} + S_O)\}$ 식은 DO 농도가 0.1 ppm 일 때 가장 높은 값을 가지고 DO 농도가 점점 증가함에 따라 그 값이 낮아지게 되어 DO 농도에 대한 저해를 표현하고 있다. 본 연구에서 수정한 새로운 monod 식 역시 DO 농도가 0.1 ppm일 때 가장 높은 값을 가지며, DO 농도가 점점 증가함에 따라 그 값이 낮아지게 되지만, $\{K_{O,H}/(K_{O,H} + S_O)\}$ 식의 결과보다는 높은 값을 가지게 되어, 낮은 DO 농도의 호기 조건에서 탈질 반응이 원활히 발생할 수 있도록 수정되었음을 확인할 수 있다. 본 연구에서 제안하는 수정된 Monod 식은 $K_{O,H}$ 값이 5가 되면, 기존 저해 Monod 식과 동일한 값을 가지게 되지만, 반포화 속도상수가 5의 값을 가지게 되는 경우는 불가능하며, 1 이하의 $K_{O,H}$ 값에 대해서는 기존의 저해 Monod 식보다 높은 값을 가지게 되어 낮은 DO 농도의 호기 조건에서의 탈질 반응도 해석할 수 있도록 활성슬러지 모델 구조가 수정되었다고 사료된다.

Table 1. Comparison of two Monod equations on concentration changes of DO

DO concentration	$\left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O}\right)$	$\left(\frac{1/S_O}{K_{O,H} + 1/S_O}\right)$
0.1	0.667	0.980
0.2	0.500	0.962
0.3	0.400	0.943
0.4	0.333	0.926
0.5	0.286	0.909
0.6	0.250	0.893
0.7	0.222	0.877
0.8	0.200	0.862
0.9	0.182	0.847
1.0	0.167	0.833

2.3. 모델 보정

2.3.1. 매개변수 민감도 분석

본 연구를 통해 개발될 수학적 모델 내 평가 대상이 되는 매개변수는 화학양론 매개변수와 모델 수정 단계에서 실험 결과에 기반한 값을 사용하는 η_g 를 제외한 13개의 동역학 매개변수를 포함시켰다. 화학양론 매개변수를 제외한 이유는 이들 매개변수가 모델 내 종속영양균과 독립 영양균의 성장과 관련된 매개변수로 정의되어 있어, 화학양론 매개변수가 민감한 매개변수로 선정된다면 활성슬러지 모델 No.1의 수정된 동역학식의 영향을 온전히 파악할 수 없다고 사료되었기 때문이다. 실험 결과에 기반한 값을 사용하는 η_g 의 값은 본 연구를 통해 얻어진 고유의 값이라 사료되어 평가 대상이 되는 매개변수에서 제외시켰다.

먼저 대상이 되는 매개변수의 문헌에 제시된 기본값⁷⁾을 사용하여 기준 시뮬레이션을 수행하였다. 다음으로 일반적으로 적용 가능한 적절한 민감도 분석 기법인 단일 매개변수의 단계변화 방법(Step Variation Method, SVM)⁸⁾을 사용하여, 해당 매개변수를 하나씩 기본값의 50~200% 범위 내에서 10%씩 단계적으로 변화시키면서 시뮬레이션을 수행하였다. 수행된 각각의 시뮬레이션의 결과값과 앞서 수행한 기준 시뮬레이션의 결과값간의 절대오차 합을 계산하여 이 값이 가장 높게 나오는 상위 6개의 매개변수를 민감한 매개변수로 선정하였다.

2.3.2. 매개변수 추정

매개변수 추정이란 매개변수 값의 조정을 통해 요구되는 목적함수의 값을 제공하는 매개변수 값을 찾는 과정을 말한다.⁸⁾ 이때 목적함수란 실측치와 예측치의 오차나 비용 등 모델 거동을 나타내는 값으로 본 연구에서는 개발된 모델의 시뮬레이션 결과값과 실험으로 얻어진 측정값과의 절대오차가 최소화되는 매개변수 값을 도출할 수 있도록 설정하였다.

$$F = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} |Z_{i,j} - f_{i,j}| \quad (5)$$

여기서, $Z_{i,j}$ 는 i 번째 실험에서 항목 j 에 대한 측정된 값을 나타내며, $f_{i,j}$ 는 i 번째 실험에서 공정 모델에 의해 예측된

항목 j 에 대한 값을 나타낸다. 매개변수 추정은 매개변수 민감도 분석 후 선정된 6개의 매개변수들 각각의 기본값의 50~200%까지 변화시켰으며, 목표변수는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_x\text{-N}$ 로 설정하였다. 매개변수 민감도 분석 및 매개변수 추정은 Hydromantis 사의 GPS-X simulator를 활용하였다.⁹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험 결과

Fig. 3은 본 연구의 실험 RUN1과 RUN2의 실험 결과를 나타내고 있다. Fig. 3에서 DO 농도가 5 ppm 이상으로 주입된 첫 호기조건과 DO 농도가 2 ppm 이상으로 주입된 두 번째 호기조건에서 합성 폐수 주입 후 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도는 감소하는 반면, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도는 증가하는 질산화 반응이 발생함을 확인할 수 있었다. DO 농도가 각각 5 ppm 이상과 2 ppm 이상으로 공급되는 호기 조건이 후 곧바로 이어지는 무산소 조건에서의 농도 변화를 살펴보면, 질산화 반응으로 인해 발생한 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도가 감소함을 확인할 수 있었고, 이는 무산소 조건에서 원활한 탈질 반응이 발생한 결과라고 사료된다. 이를 통해 RUN1과 RUN2의 실험 결과에서 높은 DO 농도에서는 질산화 반응만이 발생하고, 무산소 조건에서는 탈질 반응만이 발생하는 것을 확인할 수 있었고, 동시 질산화·탈질 반응은 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3의 0.5 ppm 미만의 낮은 DO 농도에서 운전된 세 번째 호기조건에서 RUN1과 RUN2의 실험 결과를 살펴보면, 둘 다 주입 후 4시간 동안은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 질산화 반응에 의해 감소되었음에도 불구하고 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도 증가는 관찰되지 않았으며, 이후 4시간 동안은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 감소와 함께 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도 증가를 확인할 수 있었다. 이는 0.5 ppm 미만의 낮은 DO 농도의 호기 조건에서 반응 기간 전체에 동시 질산화·탈질 반응이 발생한 것이 아니라, 초기 4시간 동안은 동시 질산화·탈질 반응이 발생하였지만, 그 이후에는 질산화 반응만 발생하였고 탈질 반응은 발생하지 않았음을 의미하는 결과라 사료된다. DO 농도가 높은 호기 조건에서는 동시 질산화·탈질 반응이 확인되지 않았지만, DO 농도가 낮은 호기조건에서는 동시 질산화·탈질 반응이 확인된 본 연구

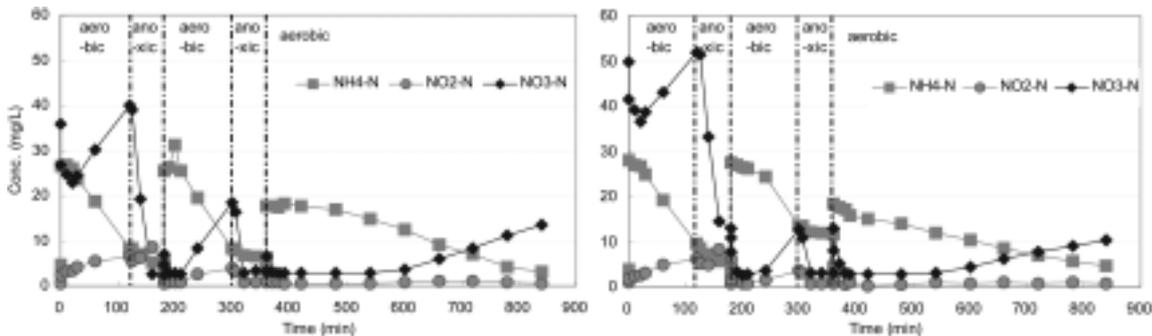


Fig. 3. Profiles of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations in RUN1(left) & RUN2(right).

의 실험 결과는 동시 질산화·탈질 반응이 반응기 내에서 DO 농도가 부분적으로 부재하기 때문에 발생된다는 본 연구의 이론적인 가정을 뒷받침해주는 근거가 될 수 있다고 사료된다.

실험 결과를 바탕으로 RUN1과 RUN2 실험 중 낮은 DO 농도에서의 실험 결과에서 초기 0분부터 240분까지의 실험 데이터를 선별하여, 모델 시뮬레이션 과정에 사용하였다.

3.2. ASM1 내 수정된 탈질 반응식

활성슬러지 모델 No.1 내 탈질 반응식 중 DO 농도에 대해 저해를 받는 Monod 식은 수정되었지만, 탈질 반응식 내 η_g 의 값은 실험 결과에 기반하여 적용하기 위해 그 값을 계산해야 한다. 식 (2)에서 α 를 구하기 위해서는 무산소 조건에서의 탈질 반응 시 NO_{x-N} 제거율과 동시 질산화·탈질 반응 시 NO_{x-N} 제거율이 필요하므로 식 (6)으로 각각을 계산하고 이를 Table 2에 나타내었다.

$$NO_{x-N} \text{ 제거율}(mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}) = \frac{(\text{이론적 } NO_{x-N} \text{ 최종} - NO_{x-N} \text{ 초기}) - (\text{실제 } NO_{x-N} \text{ 최종} - NO_{x-N} \text{ 초기})}{\text{동시 질산화} \cdot \text{탈질 반응 시간}} \quad (6)$$

여기서, 이론적 NO_{x-N} 최종, NO_{x-N} 초기는 NH_4^+-N 가 제거되는 양 중 미생물 성장에 질소 성분이 사용되지 않고, 전량 $NO_2^- - N$, $NO_3^- - N$ 로 산화되었다고 가정을 하여 초기 NO_{x-N} 의 농도에 제거되는 NH_4^+-N 의 양을 누적하여 계산한 NO_{x-N} 의 최종 및 초기 농도를 의미하며, 실제 NO_{x-N} 최종, NO_{x-N} 초기는 각각 실제로 발생하는 NO_{x-N} 의 농도를 나타낸다. RUN1과 RUN2 모두 총 반응 시간은 8시간이었지만, 동시 질산화·탈질 반응이 발생한다고 사료되는 시

Table 2. NO_{x-N} removal rates according to operational condition

Operational condition (DO concentration)	NO_{x-N} removal rate($mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)
anoxic(average)	12.83
RUN1(0.5 ppm below)	1.22
RUN2(0.5 ppm below)	1.20

간은 0~240분의 4시간 동안이므로 이때의 결과만을 사용하였다. Table 2에서 무산소(평균)의 NO_{x-N} 제거율 값은 RUN1과 RUN2의 운전 조건 중 DO 농도가 2 ppm 이상으로 운전된 직후 무산소 조건에서의 NO_{x-N} 제거율 값의 평균을 의미한다. Table 2에서 RUN1~2의 NO_{x-N} 제거율의 평균값을 구해보면 동시 질산화·탈질 반응 시 NO_{x-N} 제거율은 $1.21 mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ 의 값을 가짐을 확인할 수 있다. 이 값과 무산소 조건에서 탈질 반응 시 NO_{x-N} 제거율 값인 $12.83 mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ 을 이용하여 식 (2)에 의해 α 을 구할 수 있고 최종적으로 η_g 값을 얻을 수 있다.

$$\eta_g = 0.8 \times \frac{1.21}{12.83} = 0.075 \quad (7)$$

식 (8)은 본 연구에서 활성슬러지 No.1 내 탈질 반응식의 저해 Monod 식을 수정한 새로운 탈질 반응식을 나타내고 있다.

$$\gamma_{S_{NO}} = - \frac{1 - Y_H}{2.86 Y_H} \cdot \eta_g \cdot \mu_H \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{1/S_O}{K_{OH} + 1/S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{BH} + \frac{1}{Y_A} \cdot \mu_A \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{O4} + S_O} \cdot X_{BA} \quad (8)$$

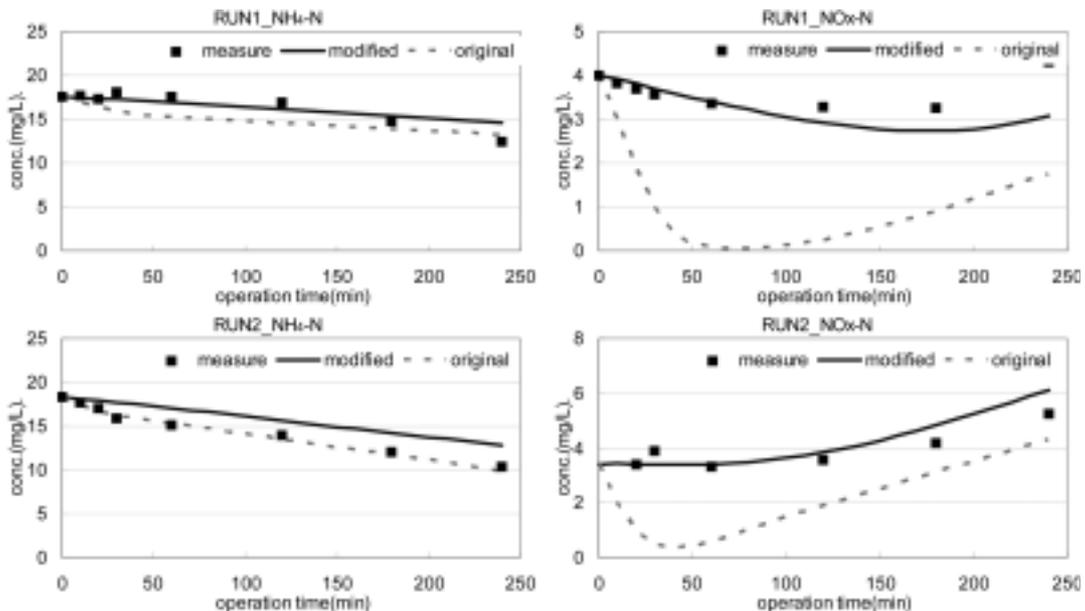


Fig. 4. The comparison between simulation data by using modified ASM1 and by using original ASM1 with measured data of NH_4^+-N , NO_{x-N} in RUN1 & RUN2.

3.3. 시뮬레이션 수행

RUN1과 RUN2의 실험 결과 중 동시 질산화·탈질 반응이 발생한 구간에서의 NH₄⁺-N와 NO_x-N 농도의 측정값에 대해 수정된 ASM1을 사용한 시뮬레이션 결과값과 기존 ASM1을 사용한 시뮬레이션 결과값을 Fig. 4에 나타내었다(이후 RUN1과 RUN2라는 용어는 동시 질산화·탈질 반응이 발생한 구간에서의 실험만을 언급함). 수정된 ASM1 시뮬레이션에 사용된 매개변수 중 η_g의 값은 본 연구의 실험 결과로부터 얻어진 값을 적용하였고, 나머지 매개변수 값들은 IWA Task Group 및 여러 활성슬러지 모델에서 설정한 화학양론 및 동역학 매개변수의 기본값⁷⁾을 사용하였다. 기존 ASM1 시뮬레이션에 사용된 매개변수는 모두 기본값⁷⁾을 사용하였다.

Fig. 4에서 NH₄⁺-N와 NO_x-N 농도의 측정값에 대해 수정된 ASM1과 기존 ASM1의 시뮬레이션 결과를 비교해보면, RUN1의 NH₄⁺-N 측정값에 대해서는 기존 ASM1의 시뮬레이션 결과와 수정된 ASM1의 시뮬레이션 결과가 모두 높은 예측 성능을 보이는 것을 확인할 수 있고, RUN2의 NH₄⁺-N 측정값에 대해서는 기존 ASM1의 시뮬레이션 결과가 수정된 ASM1이 시뮬레이션 결과보다 더 높은 예측 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다. 하지만 RUN1과 RUN2의 NO_x-N 측정값에 대해서는 수정된 ASM1의 시뮬레이션 결과가 기존 ASM1의 시뮬레이션 결과보다 높은 예측 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다. 수정된 ASM1과 기존 ASM1의 시뮬레이션 결과의 오차를 정량적으로 비교하기 위해 식 (9)의 RMSE(Root Mean Squared Error)값을 구하여 Table 3에 나타내었다.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{m,i} - X_{s,i})^2} \tag{9}$$

여기서, N은 변수의 총 수, X_{m,i}은 측정값, X_{s,i}은 시뮬레이션 결과값을 나타낸다. Table 3에서 RMSE값이 낮을수록 측정값과 시뮬레이션 결과값 사이의 오차가 적다는 것을 의미하여 더 높은 예측 성능을 가진다고 볼 수 있다.

Fig. 4와 Table 3에서 확인할 수 있듯이 본 연구를 통해 수정된 ASM1은 실험 결과에 기반하여 구한 η_g의 값과 호기 조건에서의 탈질 반응을 모사하기 위해 수정된 Monod 식의 영향으로 모델의 구조가 본 연구의 실험 결과에서 확인된 동시 질산화·탈질 반응을 해석할 수 있도록 적절하게 구성되었다고 사료된다. NH₄⁺-N와 NO_x-N 측

Table 3. RMSE of NH₄⁺-N, NO_x-N between simulated data by using modified ASM1 and by using original ASM1 for RUN1 & RUN2

RMSE	RUN1		RUN2	
	original ASM1	modified ASM1	original ASM1	modified ASM1
NH ₄ ⁺ -N	1.53	0.94	0.35	1.64
NO _x -N	2.31	0.49	2.39	1.76

Table 4. Estimated kinetic parameters for RUN1 & RUN2

parameter	Default	RUN1	RUN2
μ _H	6	6.25	10.06
b _H	0.62	0.31	1.21
μ _A	0.8	1.30	1.58
K _{O,A}	0.4	0.30	0.20
K _h	3	5.80	2.15
K _a	0.08	0.15	0.04

정값과 수정된 ASM1의 시뮬레이션 결과간의 오차는 모델 내 매개변수 민감도 분석 및 매개변수 추정을 통해 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

3.4. 수정된 ASM1 보정

3.4.1. 매개변수 민감도 분석 및 매개변수 추정

수정된 ASM1 내 매개변수 민감도 분석은 본 연구의 실험 결과에 기반하여 계산된 보정계수 η_g의 값을 제외하고 모든 동역학 매개변수에 대하여 수행되었다. RUN1과 RUN2의 실험 결과에 대한 수정된 ASM1 내 민감한 매개변수로 RUN1과 RUN2 각각의 민감한 상위 6개의 매개변수 중 공통되는 매개변수 μ_H, b_H, μ_A, K_{O,A}, K_h, K_a가 선정되었다.

매개변수 추정은 매개변수 민감도 분석 후 선정된 6개의 매개변수들 각각의 기본값의 50~200%까지 변화시켰으며, 목표변수는 NH₄⁺-N와 NO_x-N로 설정하였다. Table 4에 선정된 6개의 매개변수들의 기본값과 추정된 값을 나타내었다. 추정된 매개변수들의 값들이 RUN1과 RUN2에서 차이가 발생함을 확인할 수 있는데, 이는 반응조 내의 미생물 성장의 차이, 교반 강도, 폭기량의 미세한 차이 등으로 인해 RUN1과 RUN2의 초기 모델 입력 변수를 다르게 설정하였기 때문이라고 사료된다.

3.4.2. 추정된 매개변수 사용 시뮬레이션 수행

매개변수 민감도 분석 및 매개변수 추정을 통하여 선정된 6개의 최적화된 매개변수 값을 수정된 ASM1에서 사용하여 시뮬레이션을 수행하였다. 시뮬레이션 결과값과 RUN1과 RUN2의 운전 결과 중 동시 질산화·탈질 반응이 확인된 구간에서의 NH₄⁺-N, NO_x-N 농도의 측정값을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 NH₄⁺-N와 NO_x-N 농도의 측정값과 매개변수 기본값 그리고 매개변수 추정을 통하여 최적화된 매개변수 값을 사용한 수정된 ASM1 시뮬레이션 결과값을 비교해보면, 최적화된 매개변수 값을 사용한 시뮬레이션 결과값이 매개변수 기본값을 사용한 시뮬레이션 결과값보다 측정값의 거동을 정확히 모사하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 매개변수 민감도 분석 및 매개변수 추정을 통해 수정된 ASM1의 공정 거동 예측 성능이 더욱 향상될 수 있는 적합한 매개변수 값이 도출되었다고 사료된다.

이상의 결과를 토대로 본 연구의 실험 결과에서 확인된 동시 질산화·탈질 반응은 동시 질산화·탈질 반응이 반

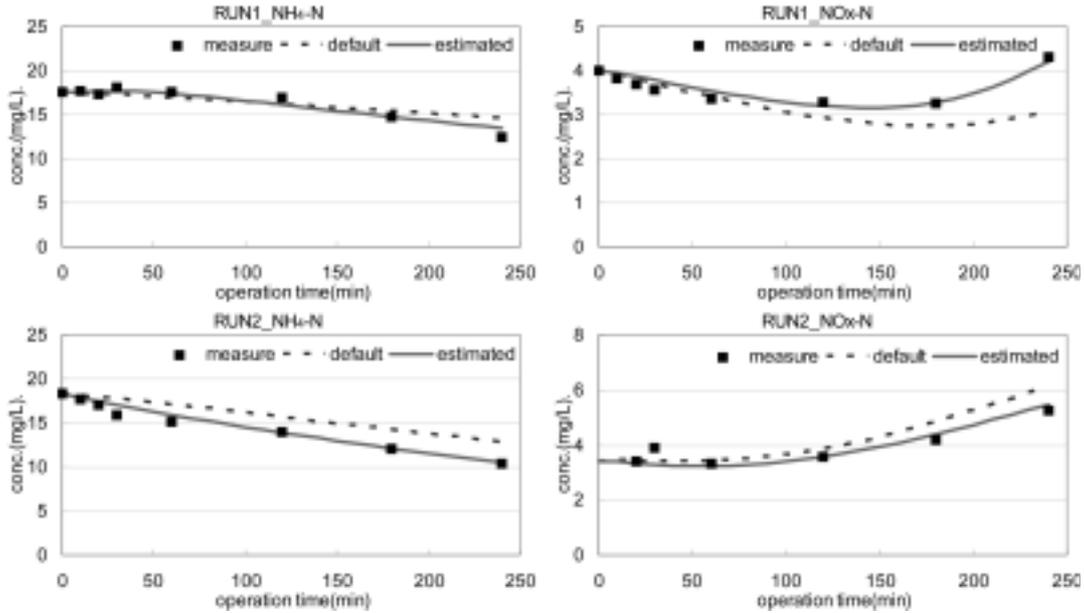


Fig. 5. The comparison between simulation data of modified ASM1 by using default parameters and by using estimated parameters of modified ASM1 with measured data of NH₄⁺-N, NO_x-N in RUN1 & RUN2.

응기 내에서 DO 농도가 부분적으로 부재하기 때문에 발생된다는 본 연구의 이론적인 가정을 뒷받침해주는 근거가 될 수 있고, 실험 결과에 기반하여 구한 η_g 의 값과 호기 조건에서의 탈질 반응을 모사하기 위해 본 연구에서 고안한 Monod 식의 영향으로 수정된 ASM1의 구조가 본 연구의 실험 결과에서 확인된 동시 질산화·탈질 반응을 해석할 수 있도록 적절하게 구성되었다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 선행 연구에서 언급된 동시 질산화·탈질 모델들이 모델 구조의 복잡성과 다양한 운전 조건에 대한 적용의 한계점을 가지고 있다는 점에 착안하여 이를 해결하기 위해 동시 질산화·탈질 반응이 반응기 내에서 DO 농도가 부분적으로 부재하기 때문에 발생된다는 본 연구의 이론적인 가정 하에 IWA Task Group에서 제안한 활성슬러지 모델 No.1을 선택하여, 동시 질산화·탈질 반응을 해석할 수 있도록 모델 내 탈질 반응식 중 η_g 의 값을 실험 결과에 기반하여 계산하였고, 호기 조건에서의 탈질 반응을 모사하기 위해 저해 Monod 식을 본 연구에서 독창적으로 고안한 구조로 수정하였다.

모델 개발에 필요한 데이터 수집을 위해 연속 회분식 반응기(SBR)를 운전하였고, 0.5 ppm 미만의 낮은 DO 농도에서만 질산화 반응과 탈질 반응이 동시에 발생하는 구간을 확인하여 본 연구의 이론적인 가정을 뒷받침해주는 근거 자료가 되었다고 사료된다.

측정값과 기존 ASM1의 시뮬레이션 결과와 수정된 ASM1의 시뮬레이션 결과를 비교해본 결과, 수정된 ASM1이 측정값의 거동을 기존 ASM1보다 잘 모사함을 확인할 수 있었고, 매개변수 민감도 분석 및 매개변수 추정을 통하여

최적화된 매개변수 값을 사용하여 시뮬레이션을 수행하였을 때 측정값에 대한 모델의 공정 예측 성능이 더욱 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 토대로 본 연구의 실험 결과에서 확인된 동시 질산화·탈질 반응은 수정된 ASM1으로 해석이 가능하며, 실험 결과에 기반하여 구한 η_g 의 값과 호기 조건에서의 탈질 반응을 해석하기 위해 본 연구에서 고안한 Monod 식의 영향으로 모델의 구조가 본 연구의 실험 결과에서 확인된 동시 질산화·탈질 반응을 해석할 수 있도록 적절하게 구성되었다고 사료된다.

본 연구에서 동시 질산화·탈질 반응 해석을 위해 제안하는 수정된 모델은 본 연구의 실험 결과로만 검증이 되었고, 동시 질산화·탈질 반응이 반응기 내에서 DO 농도가 부분적으로 부재하기 때문에 발생된다는 본 연구의 이론적인 가정 하에 구성된 부분이 있으므로 이후 추가적인 연구를 통해, 본 연구에서 제안하는 새로운 Monod 식에 대한 명확한 근거 자료를 제시하고, 연구에서 가정한 부분에 대한 타당성을 확보하여, 수정된 ASM1으로 동시 질산화·탈질 반응이 확인되는 pilot plant 또는 하·폐수처리장의 수질 측정 자료에 대한 시뮬레이션 결과를 확인해본다면, 동시 질산화·탈질 반응에 대한 보다 더 정확한 해석을 제시해줄 수 있을 것으로 사료된다.

기호설명

- Y_H : 종속영양균의 수율
- η_g : 종속영양균의 무산소 성장에 대한 보정 계수
- μ_H : 종속영양균의 최대비성장속도
- S_s : 쉽게 생분해되는 기질
- K_s : 빠르게 분해되는 기질의 반포화 속도상수
- S_o : 용존산소

K_{OH} : 종속영양균에 대한 산소의 반포화 속도상수
 S_{NO} : 용존성 유기질소
 K_{NO} : 탈질에서 질산염의 반포화 속도상수
 X_{BH} : 종속영양균
 Y_A : 독립영양균의 수율
 μ_A : 독립영양균의 최대비성장속도
 S_{NH} : 암모니아성 질소
 K_{NH} : 질산화에서 암모니아의 반포화 속도상수
 K_{OA} : 독립영양균에 대한 산소의 반포화 속도상수
 X_{BA} : 독립영양균
 b_H : 종속영양균의 사멸 속도
 K_h : 최대 가수분해 속도
 K_a : 암모니아화 속도

참 고 문 헌

1. Yoo, H., Ahn, K.-H., Lee, H.-J., Lee, K.-H., Kwak, Y.-J., and Song, K.-G., "Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification(SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor," *Water Res.*, **33**(1), 145~154(1999).
2. Chiu, Y.-C., Lee, L.-L., Chang, C.-N., and Chao, A.C., "Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bio-reactor," *International Biodeterioration & Biodegradation*, **59**, 1~7(2007).
3. 김선희, "생물학적 질소 제거 시스템에서 아질산 농도에 따른 아질산 산화균의 분포 특성 연구," 한림대학교 석사학위논문(2005).
4. Halling-Sørensen, B. and Nielsen, S.N., "A model of nitrogen removal from waste water in a fixed bed reactor using simultaneous nitrification and denitrification(SND)," *Ecological Modelling*, **87**, 131~141(1996).
5. Pochana, K., Keller, J., and Lant, P., "Model development for simultaneous nitrification and denitrification," *Water Res.*, **39**(1), 235~243(1999).
6. von Münch, E., Lant, P., and Keller, J., "Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors," *Water Res.*, **30**(2), 277~284(1996).
7. Hanze, M., Gujer, Mino, T., and Loosdrecht, M. C. M. van, *Activated sludge models: ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*, IWA Publishing, London, UK(2000).
8. 김종락, "활성슬러지공정 모델 최적화 및 모델 기반 관리자 국지제어," 부산대학교 박사학위논문(2006).
9. 이성학, "탈질 및 인 흡수 동시반응을 고려한 활성슬러지 모델(ASM3) 최적화," 부산대학교 박사학위논문(2006).