

활성슬러지에 미치는 산폐수의 독성도 예측

최광수 · 고주형* · 장원호* · 김창원*

경상대학교 해양환경공학과, 해양산업연구소
*부산대학교 환경공학과

(2000년 7월 4일 접수, 2000년 10월 18일 채택)

Estimation of Acidic Wastewater Toxicity on the Activated Sludge

Kwang-Soo Choi · Joo-Hyung Ko* · Won-Ho Jang* · Chang-Won Kim*

Department of Marine Environmental Engineering, Kyungsang National University,

The Institute of Marine Industry

**Department of Environmental Engineering, Pusan National University*

ABSTRACT

Respiration rate should be a reasonable state variable for the activated sludge and could be used to simulate the performance of the activated sludge process. Toxic materials are classified into three groups, competitive, noncompetitive and uncompetitive. They increase/decrease the half saturation coefficient or specific growth rate, that means decreasing of the substrate removal capacity. In this research, a pilot-scale activated sludge process was operated under extended aeration method, and a representative noncompetitive inhibitor, acidic wastewater was applied to establish a respirometry-based toxicity model. Using this model, the correlation coefficient between measured and calculated respiration rate was 0.96 when acidic wastewater(pH 3.9~5.5) was introduced continuously to the aeration tank. Even though respiration rate was decreased by toxic effect of acidic wastewater, effluent substrate concentration represented to COD was deteriorated just a little bit. It might be caused by the low ratio of readily biodegradable substrate in the input substrate. Reduction of respiration rate by decreasing of input substrate concentration was much lower than that by acidic wastewater, and hence it was estimated that the possibility of false toxic alarm caused by decreasing of substrate concentration should be low.

Key Words : Toxicity, Respiration Rate, Acid, Activated Sludge, Activated Sludge Model

요약문

호흡율은 활성미생물의 상태를 정확하게 나타낼 수 있는 상태변수로서 활성슬러지 공정을 모사하는데 유용하게 이용될 수 있다. 크게 competitive, noncompetitive, uncompetitive로 분류되는 독성물질은 미생물의 반속도상수와 비성장율을 증가/감소시켜 기질제거능을 떨어뜨린다. 본 연구에서는 장기폭기법으로 운전되는 pilot-scale 활성슬러지 공정을 대상으로 대표적인 noncompetitive 억제물질인 산성폐수가 유발하는 독성영향을 예측할 수 있는 모델을 도출하고 호흡율을 중심으로 활성슬러지의 거동을 모사하였다. Noncompetitive 억제 모델을 이용하여 pH 3.9~5.5의 산성폐수 유입시 호흡율의 실측치와 계산치는 상관계수가 0.96 이상으로 매우 근사한 결과를 보였다. 그러나 COD로 표현된 유출수 기질농도는 독성영향에도 불구하고 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 유입수중의 생분해성 기질(readily biodegradable substrate) 농도가 낮기 때문인 것으로 판단되었다. 그리고 유입수의 기질농도 감소에 의한 호흡율의 감소보다 산성폐수에 의한 호흡율의 감소가 훨씬 크게 나타나 기질농도 감소에 따른 호흡율 기초 독성감지 장치의 오류 가능성은 적은 것으로 판단되었다.

주제어 : 독성도, 호흡율, 산, 활성슬러지, 활성슬러지 모델

1. 서 론

일반적으로 미생물 억제물질로 불리는 중금속과 독성 유기물과 같은 생물학적으로 분해가 어려운 물질들로 인해 폐수처리는 매우 복잡하다. 특히 독성 물질의 함유가능성이 높은 산업폐수처리장의 경우, 세 가지 측면에서 독성물질의 영향이 검토되어야 하는데, 처리장에 대한 영향, 수계에 대한 영향, 슬러지에 대한 영향이 그것이다. Orhon과 Artan은 종속영양 미생물과 독립영양 미생물에 미치는 중금속 오염물질과 시안의 임계독성농도를 제시하였으나,¹⁾ 이들 값들은 환경조건들에 크게 영향을 받으며, 구체적인 독성 반응에 대한 기준을 제시하지는 못하였다. 그러므로, 독성의 개념을 이해하고 활용하기 위해서는 그것을 단순하고 의미있는 매개변수의 항으로, 그리고 활성슬러지 공정의 일반적인 물질수지식과 결합하여 물리적으로, 그리고 수학적으로 표현해야 한다. 만약 독성영향을 기질제거 동력학과 연계하여 평가한다면, 활성슬러지 시스템의 미생물과 독성물질 사이의 복잡한 상호작용에 대한 수학적 모델은 매우 중요하다. 활성슬러지 공정에서의 독성물질을 실시간으로 측정하기 위한 다양한 기법과 장치가 개발되어 왔으나, 이중 호흡율 측정에 기초한 독성

감지 장치가 매우 효과적인 것으로 알려져 있다.^{2~4)}

본 연구에서는 동적 시뮬레이션 언어인 Simnon (Simulation language for non-linear system, SSPA)을 이용하여 장기폭기 활성슬러지 공정내의 유기물 농도변화 및 미생물 농도변화를 추정할 수 있는 프로그램을 작성하고, 호흡율 값에 기초한 독성모델을 구축하여 산성폐수가 유발하는 독성영향을 모사하였다.

2. 이론적 배경

산과 염기는 활성슬러지에 대한 억제작용에 있어 대표적인 noncompetitive 억제물질로 알려져 있으며,⁵⁾ 이 경우 기질농도가 증가하여도 억제작용이 비가역적이고, 기질은 억제물질이 효소와 결합하는 것을 막을 수 없다. 즉, 억제정도는 억제물질농도(I)와 해리상수(K_I)에 의해 좌우되며 기질농도(S) 또는 효소기질 복합체(ES)에 의해 영향을 받지 않는다. 이 경우 기질속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{\mu_{\max}}{Y} \left(\frac{K_I}{I + K_I} \right) \frac{S \cdot X}{K_S + S} \quad (1)$$

위 식에서 알 수 있듯이 noncompetitive 억제물질이 존재하는 경우 효소의 양이 부족한 것처럼 반응하여, 최대비성장을, μ_{max} 는 다음과 같이 감소한다.

$$\mu_{max} = \mu_{max} \left(\frac{K_I}{I + K_I} \right) \quad (2)$$

활성슬러지 공정의 전통적인 모델링 접근법은 미생물의 성장 및 분해와 관련되어 있다. 반면에 IAWQ 활성슬러지 모델 No. 1에 적용된 사멸-재생산 접근법에서는, 호흡율은 단지 종속영양 미생물과 질산화 미생물의 초기성 성장과 관련되어 있다. Fig. 1은 두 접근법에 대한 종속영양 미생물 성장과 생분해의 주요과정을 개략적으로 보여준다.⁶⁾

두 접근법은 미생물(X_H)의 성장을 산소가 소비되는 공정으로 기술한다. 그러나 전통적인 접근법에서는 생체의 분해가 부가적인 산소소비공정으로서 불활성물질(X_P)이 형성되는 동안 분해된 미생물이 산화되는 것으로 생각한다. 이 모델은 활성슬러지가 폐수에서 생분해성 기질(readily biodegradable substrate, S_s)과 난분해성 기질(slowly biodegradable substrate, X_s)을 전부 소비해 버리고 나면 잔존 산소소비량은 단지 생체 분해와 관련되는 것으로 간주한다.

사멸-재생산 접근법에 따르면 분해된 생체는 불활성물질과 난분해성 기질의 두 부분으로 나뉘어진다. 여기서 후자는 생분해성 기질로 가수분해되며, 이 과정은 산소(또는 다른 전자 수용체) 소모를 포함하지 않는다. 사멸-재생산 모델은 폐수내의 모든 기질이 산화되었을 때 조차도 미생물 사멸과 가수분해로부터 유리된 기질에 의한 산소소모가 여전히 발생하는 것을 의미한다. 유리된 기질로부터 형성된 새로운 생체의 양은 항상 생체의 손실량보다 적다.

활성슬러지 공정에서는 항상 생분해 가능한 기질이 연속적으로 유입되기 때문에, 생체의 순증가가 발생하고 이와 관련된 호흡율은 내생호흡율보다 높다. 이 실제호흡율(actual respiration rate, R_a)은 폭기조 내의 생분해 가능한 기질농도의 함수이다. 만약 생분해 가능한 기질의 농도가 매우 높다면 생체는 최대의 속도로 성장하고 이에 따른 산소소비율은 최대치(maximum respiration rate, R_{max})에 도달할 것이다. 실제 활성슬러지를 이용한 하폐수처리장

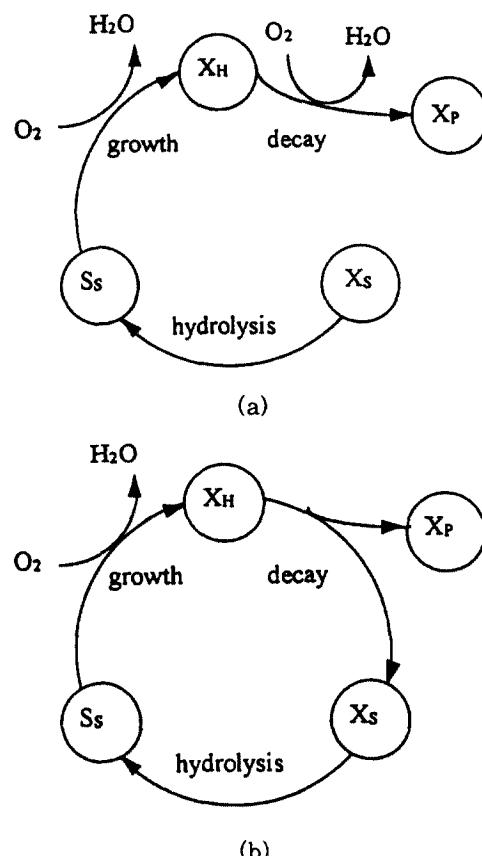


Fig. 1. Two modelling approaches for the activated sludge process: (a) traditional and (b) death-regeneration.

에서 호흡율은 미생물의 종속영양 미생물 군락에 의한 복합기질 산화의 결과이다. 이것은 최대호흡율은 개개의 기질이 과잉으로 존재할 때 도달한다는 것을 의미한다. 활성슬러지 공정에서 이 조건들은 잘 일어나지 않는다.

그러나 잘 설계된 호흡율 측정실험에서는 최대호흡율을 측정을 위한 적절한 조건이 가능하다. 내생호흡율처럼 최대호흡율도 거의 기질농도에 의존하지 않고 활성미생물농도를 나타낸다. 호흡율은 성장과 사멸 항으로 수학적으로 표현될 수 있다. 사멸-재생산 모델에서 호흡율은,

$$R_a = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_H(S_s, S_o) X_H + \frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \mu_A(S_{NH}, S_o) X_A \quad (3)$$

와 같이 계산된다.

비성장율 $\mu_H(S_S, S_O)$ 과 $\mu_A(S_{NH}, S_O)$ 는 각각 기질 농도 S_S 와 S_{NH} 에, 그리고 용존산소 농도 S_O 에 의존한다.

$$\mu_H(S_S, S_O) = \frac{\mu_{max, H} S_S}{K_S + S_S} \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \quad (4)$$

$$\mu_A(S_{NH}, S_O) = \frac{\mu_{max, A} S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \quad (5)$$

사멸-재생산 모델에서는 외부기질이 없을 때조차도 기질이 사멸과 잇따르는 가수분해로부터 재생산되기 때문에 농도는 결코 영에 이르지 않을 것이다 (Fig. 1).

3. 재료 및 방법

3.1. Pilot-scale 활성슬러지 공정

본 연구에서는 IAWQ 활성슬러지 모델 No. 1 (IAWQ ASM No.1)을 바탕으로 한 독성모델을 구축하여 산성폐수가 활성슬러지의 거동에 미치는 영향을 예측하기 위하여 파일럿 규모의 활성슬러지 시스템을 이용하였다. 안료폐수처리장에 설치한 파일럿 플랜트는 폭기조 용량이 3 m³로서 4개의 조가직렬로 연결되어 있으며, 전체 수리학적 체류시간은

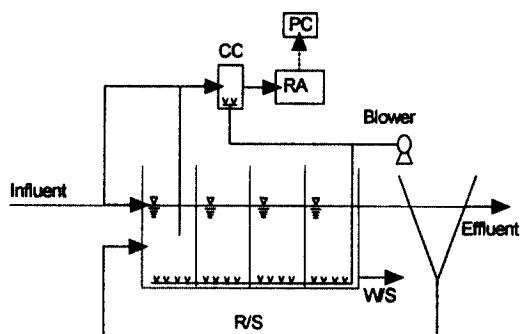


Fig. 2. Schematic diagram of the pilot-scale activated sludge plant with a toxicity monitoring system.

34시간, SRT는 20일로 장기폭기법으로 운전되었다. 폐슬러지는 폭기조 제4단에서 인출하였으며, 반송슬러지는 제1단으로 유입되었다. 그리고 폭기조 제1단의 용존산소(DO)농도는 2.0 mg/L 이상으로 자동제어 되었다. 독성감지장치는 폐수와 슬러지를 혼합하기 위한 접촉조(contact chamber, CC)와 연속호흡을 측정장치(RA-1000, Manotherm)으로 구성되었다. 파일럿 플랜트와 독성감지장치의 구성은 Fig. 2와 같으며, 각각의 운전조건은 Table 1과 같다.

3.2. 활성슬러지 모델

본 연구에서 이용한 Simmon은 비선형시스템을

Table 1. Operating conditions of a pilot-scale activated sludge process and a toxicity monitoring system

Classification	Items	Values
Influent	CODcr, mg/L	1,380
	pH, -	6.8
	SCODcr, mg/L	226
Aeration tank (1st compartment)	MLSS, mg/L	2,970
	MLVSS, mg/L	2,320
	pH	6.8
	R _a , mgO ₂ /L-hr	63
Toxicity detection system	R _{max} , mgO ₂ /L-hr	96
	Contact chamber HRT, min.	12.7
	Q _i /Q _s ratio to contact chamber, -	1.0
	Influent flowrate to respiration meter, L/hr	65.7

위한 시뮬레이션 프로그램으로 주로 동적시스템의 시뮬레이션과 차분방정식의 해를 구하기 위해 고안되어졌다.⁷⁾ 동적 시뮬레이션 언어인 Simmon을 이용하여 활성슬러지 공정을 시뮬레이션하기 위한 모델 구성에 있어 다음과 같은 가정을 두었다.

1) 2차 침전조에서는 생물학적 반응이 일어나지 않는다. 따라서 2차 침전조에서 유출되는 기질의 농도는 폭기조 제4단에서의 농도와 동일하다.

2) 폭기조와 접촉조는 완전혼합반응조이다.

3) 2차 침전조의 유출 SS 농도는 50 mg/L로 일정하다.

4) 접촉조와 호흡실(respiration chamber)내 활성슬러지의 동력학, 양론계수는 폭기조와 동일하다.

IAWQ ASM No. 1은 13개의 성분과 19개의 매개변수 및 동력학 변수를 포함하며 호기조와 준협기조에서의 반응을 고려하고 있다. 그러나 Jeppson⁸⁾은 IAWQ ASM No. 1이 실시간 제어목적으로 사용되기에 지나치게 복잡하기 때문에 공정제어 목적에서 모델의 차수를 줄인 모델(reduced order model)을 사용하였다. 제안된 모델로서 예측된 결과는 ASM No. 1으로부터 예측된 값과 큰 차이를 보이지 않았으므로 타당한 것으로 판단되었으며, 따라서 모델의 실질적인 이용 측면에서 다음과 같은 모델축소가 가능하다.

5) 준협기조가 없는 공정이거나 호기조에서의 거동만을 모델링하는 경우 준협기조에서의 반응은 고려할 필요가 없다.

6) DO가 일정하게 유지되거나 자동으로 제어되고 있다면 산소는 더 이상 미생물 성장의 제한인자가 아니다.

7) 탄소제거만을 위한 공정이라면 질소에 관계된 네 성분(S_{NO} , S_{NH} , S_{ND} , X_{ND}) 및 alkalinity의 물질 수지는 모델에서 제외될 수 있다. 이 경우, 독립영양 미생물의 성장과 사멸, 용존유기질소의 암모니아화(ammonification), 용존질소의 가수분해 등이 제외된다. 실제로 파일럿 플랜트 운전에서 NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N, TKN 등을 분석한 결과 질산화는 발생하지 않는 것으로 나타났다.

8) 가수분해 반응은 X_S 에 대한 1차 동력학이다. Sollfrank와 Gujer⁹⁾은 가수분해는 IAWQ ASM No. 1에서 기술한 표면제한 반응(surface limited reaction)보다 1차 동력학 반응식에 오히려 더욱 잘

일치한다는 것을 실험적으로 입증하였으며, Kappler와 Gujer¹⁰⁾, Keesman 등¹¹⁾도 가수분해를 1차 동력학으로 해석했다. 이 가정을 통해 가수분해와 관련된 매개변수는 3개(k_h , K_x , η_h)에서 1개(K_h , 가수분해 속도상수)로 줄어들게 된다.

9) X_I 와 X_P 는 그 생성메커니즘이 서로 다름에도 불구하고, 하나의 물질로 고려될 수 있다. X_P 는 미생물 사멸로부터 생성되지만 X_I 를 생성시키는 생물학적 반응은 없다. 그러나 생화학적 특성상 활성이 없는 입자상 물질이란 점에서 같고, 같은 단위로 표시되므로 한 종류의 물질인 것처럼 모델될 수 있다. 또한 X_I 와 X_P 를 각각 측정할 수 있는 실질적인 방법이 없으므로, 이러한 가정은 모델의 적용을 더욱 용이하게 할 수 있다.

위의 5)~9) 가정에 의해 IAWQ ASM No. 1은 Table 2와 같이 훨씬 단순해진다. 이와 같이 단순화된 IAWQ 활성슬러지 모델 No. 1을 기초로 하여 4 단의 폭기조와 2차 침전조 및 폐수와 활성슬러지의 혼합을 위한 접촉조, 연속호흡을 측정장치를 포함하는 활성슬러지 독성시스템의 모델을 구축하였다.

호흡율은 식 (3)의 사멸-재생산모델을 기초로 5)~7)의 가정에 따라 질소성분 및 산소함을 제외하여 다음과 같이 계산하였다.

$$R_a = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \times \mu_{max,H} \times \frac{S_S}{K_S + S_S} \times X_{BH} \quad (6)$$

그리고 산성폐수에 의한 독성영향을 시뮬레이션하기 위한 독성모델은 식 (1)의 noncompetitive 억제모델을 이용하였다.

3.3. 산성폐수의 독성 농도

산성폐수 유입에 의한 독성영향을 예측할 수 있는 모델을 검증하는 자료로 파일럿 플랜트의 실험결과를 이용하였다. 이때 식 (1)과 식 (2)에서 독성을 질의 농도를 나타내는 I 항은 산, 염기의 경우 직접적으로 수소이온농도로써 표현할 수 없다. 왜냐하면 산(acid)은 수소이온농도가 낮게 나타나는 반면 염기(base)의 경우 수소이온농도가 높게 나타나므로 독성물질의 농도로 사용할 수가 없다. 따라서 다음과 같이 중성으로부터 벗어나는 오차값으로 산 및

Table 2. Matrix of simplified IAWQ activated sludge model No. 1

Component →		i	1	2	3	4	5	Process rate, $\rho_i [ML^{-3}T^{-1}]$
j	Process ↓	S _I	S _s	X _S	X _{BH}	X _P		
1	Aerobic growth of heterotrophs		-1/Y _H		1			$\mu_{max,H} \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) X_{BH}$
2	Decay of heterotrophs			1-f _p	-1	f _p	b _H X _{BH}	
3	Hydrolysis of entrapped organics		1	-1			K _H X _S	
Observed conversion rate [ML ⁻³ T ⁻¹]		$r_i = \sum_j \nu_{ij} \rho_j$						

영기의 독성농도를 표기할 수 있다.

$$C_{PT} = \Delta pH = | pH_N - pH_t | \quad (7)$$

여기서, C_{PT} 는 의사독성농도(pseudo toxic concentration)이고, pH_N 은 독성영향을 일으키지 않는 중성 pH 값, pH_t 는 시간 t 에서의 폭기조 내 pH 값이다. 본 연구에서는 독성영향을 받지 않은 정상상태의 폭기조 내 pH가 6.8이었다.

이와 같은 의사독성농도 값을 이용하여 유입수의 pH를 6.8에서 차례로 5.5, 5.0, 4.5, 3.9로 조정하였을 때 폭기조 제1단 활성슬러지의 호흡을 변화를 시뮬레이션하여 실험결과와 비교하였다. 그리고 폭기조 유입부하율의 감소에 따른 독성감지 장치의 거동을 시뮬레이션하였다.

접촉조로 유입되는 폐수와 슬러지의 유량비 (Q_I/Q_s)를 1.0으로, 호흡을 측정기로 유입되는 혼합슬러지의 유량을 35.4 L/hr로 고정한 채 접촉조에서의 회석율을 0.172~0.027로 6단계에 걸쳐 변화시키면서 시뮬레이션하였다. Fig. 3에서 보듯이 pH 3.0의 산성폐수가 유입되었을 때 접촉조의 회석율이 증가할수록 접촉조내의 의사독성농도(C_{PT})는 증가하며, 공통적으로 폭기조내의 의사독성농도보다는 매우 급격히 증가함을 알 수 있다. 폭기조내의 C_{PT} 가 유입수 농도의 50%에 도달하는데 걸리는 시간은 21.8 hr인데 반해, 접촉조내에서는 회석율이 0.027에서 0.172로 증가함에 따라 1.6 hr에서 0.4 hr으로 감소하였다. 따라서 본 연구에서 이용된 독성감지 장치의 경우 독성물질이 활성슬러지에 영향을 주기 훨씬 이전에 독성물질의 감지가 가능할 것으로 판단되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 불활성 독성물질의 농도 분포

연속호흡을 측정에 기초한 독성감지 시스템은 활성슬러지 공정을 독성물질로부터 보호하기 위한 적절한 방법으로서 여러 연구자에 의해 검증되었다.²⁾ 이들 연구에서는 공통적으로 접촉조를 이용하여 최대호흡율을 유도하였다. 본 연구에서는 연속호흡율을 이용한 독성감지 장치의 유체 이동 특성과 조기감지 가능성을 알아보기 위하여 단순화된 활성슬러지 모델을 이용하여 활성슬러지 시스템내에서 불활성 독성물질의 거동을 모사하였다.

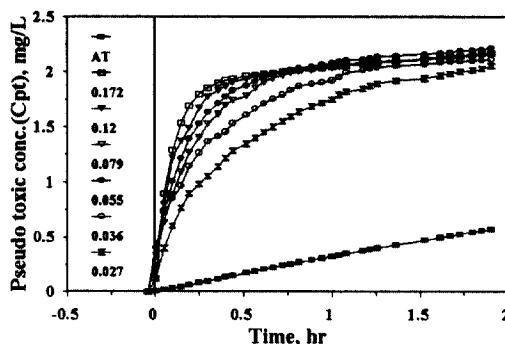


Fig. 3. Variations of pseudo toxic concentration(C_{PT}) under various dilution rate in the contact chamber(influent pH 3.0).

4.2. 안료폐수처리장의 동력학계수 및 양론계수

파일럿 플랜트 운전자료를 이용하여 시행착오법으로 안료폐수처리장의 생물학적 동력학계수 및 양론계수를 산출한 결과 Table 3과 같이 최대비성장속도($\mu_{max,H}$)와 반포화계수(K_s)가 각각 0.5 hr^{-1} , 50 mg/L 로 나타났다. 그리고 종속영양 미생물의 수율계수(Y_H)와 입자상 물질을 생성하는 생체의 분율(f_p)이 각각 0.55, 0.07로 나타났다. 이를 계수값을 이용하여 시뮬레이션을 수행한 결과 폭기조 첫 번째 탱크와 유출수의 COD 농도가 각각 246 mg/L , 165 mg/L 로서 실측치와의 오차가 각각 7.8, 8.3%로서 유효오차범위 내에 들었다(Table 4). 그리고 폭기조 제 1단 반응기내의 MLVSS는 $3,290 \text{ mg/L}$

Table 3. Biokinetic parameters and stoichiometric parameters of the pilot-scale activated sludge process treating pigment wastewater

Item		Value
	$\mu_{max,H} \text{ hr}^{-1}$	0.5
Kinetic parameters	$K_s \text{ mg/L}$	50
	$b_H \text{ day}^{-1}$	0.204
	$K_H \text{ day}^{-1}$	24
Stoichiometric parameters	$Y_H \text{ gcell/COD}_{\text{formed}}/\text{gCOD}_{\text{oxidized}}$	0.55
	f_p	-
		0.07

Table 4. Simulation results for verification of the simplified IAWQ activated sludge model

Item	Values, mg/L [Error*, %]	
	1st compartment of aeration tank	Effluent
S_I	138	138
S_S	2	1
X_S	105	27
SCOD	246 [7.8]	165 [8.3]
X_{BH}^{**}	3,290 [0.3]	50 [-]

* Error values based on the comparison between simulated values and measured values

** COD based concentration($X_{BH}/1.42 = \text{MLVSS}$)

로서 실측치와 0.3 %의 오차를 보여 시행착오과정에 의해 도출된 계수 값들은 파일럿 플랜트를 모사하는데 유효한 것으로 나타났다.

4.3. 산성폐수에 의한 독성영향 시뮬레이션

도출된 생물학적 동력학계수와 양론계수를 이용하여 파일럿 플랜트의 기본 생물학적 동력학모델을 구성하고 식 (2)의 noncompetitive 억제물질의 최대비성장율식으로 산성폐수에 의한 활성슬러지의 거동 변화를 예측할 수 있는 모델을 구성하였다. 해리상수 K_t 는 실험결과를 토대로 시행착오법으로 구하였을 때 1.5로 나타났다. 이 조건에서 각각의 산성폐수가 유입될 때 시간에 따른 폭기조 제 1단의 호흡을 실측치와 계산치는 Fig. 4~7과 같다. 이들 그림에서 보듯이 산성독성에 의해 감소하는 호흡율의 실측치와 계산치는 유사하게 나타났으며 각 pH

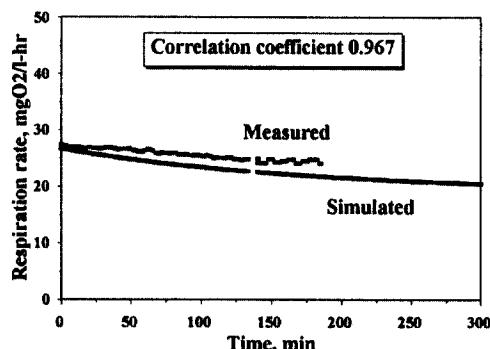


Fig. 4. Respiration rate reductions measured and simulated(pH 5.5).

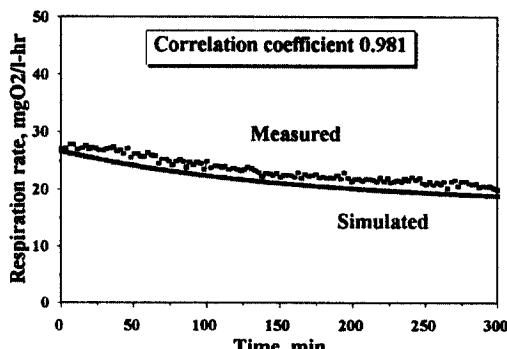


Fig. 5. Respiration rate reductions measured and simulated(pH 5.0).

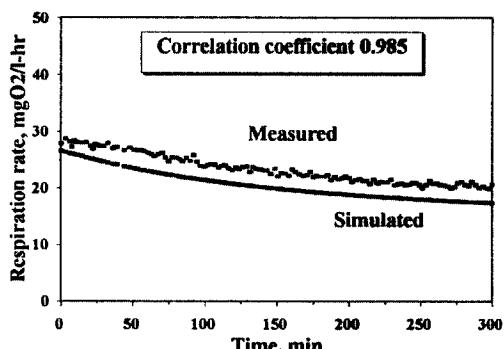


Fig. 6. Respiration rate reductions measured and simulated(pH 4.5).

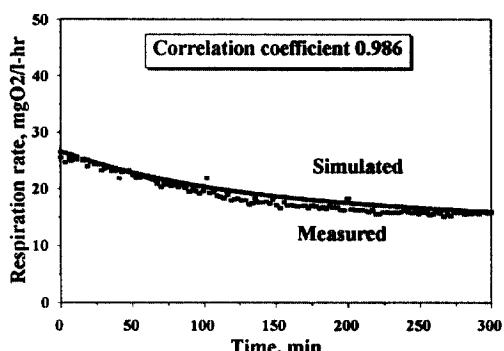


Fig. 7. Respiration rate reductions measured and simulated(pH 3.9).

에서 실측치와 계산치의 상관계수는 각각 0.967, 0.981, 0.985, 0.986으로 매우 높게 나타났다. 그리고 5시간이 경과한 후의 호흡율 감소율(reduction ratio)은 Table 5와 같다. 각각의 pH 조건에서 호흡율 감소율의 계산값과 측정값 사이의 상관계수(correlation coefficient)는 0.96, R^2 은 0.92로 나타났다(Fig. 8).

산성폐수의 독성영향에 의해 활성슬러지의 비성장율이 감소하고 이에 따라 기질제거율이 감소하면서 폭기조의 유출 기질농도는 증가하게 된다. 그러나 Fig. 9에서 보는 바와 같이 산성폐수 유입이후 1시간 간격으로 측정한 COD의 실험치에서는 뚜렷한 증가경향을 발견할 수 없었다. 이것을 시뮬레이션으로 확인해본 결과 Table 6과 같이 폭기조내의 생분해 가능 기질, S_S 의 농도는 각 조건의 산성폐수 유입이후 다소 증가하지만 전체 COD 농도는 크게 변화하지 않는다. 이는 미생물의 비성장율이 S_S 의 농

Table 5. Comparison of respiration rates measured and simulated for the 1st compartment of the aeration tank(5 hrs after toxic input)

Set No.	1	2	3	4	
Influent pH, -	5.5	5.0	4.5	3.9	
C_{PT} , mg/L	1.3	1.8	2.3	2.9	
R_a reduction ratio, %	measured calculated	10.4 24	26 30.2	26.8 35.5	38.4 40.8

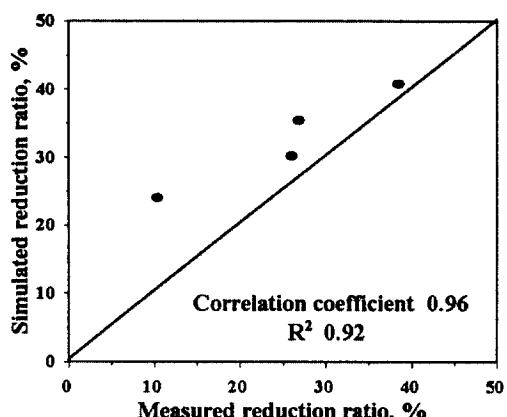


Fig. 8. Relationship between simulated reduction ratio and measured reduction ratio of respiration rate(R_a) by acidic wastewater.

Fig. 9. Temporal variation of COD in the 1st compartment of the aeration tank under acidic wastewater input.

도와 밀접한 관계에 있고(식 (5)), COD를 유발하는 기질 중에서 S_S 의 비율이 상대적으로 낮기 때문

Table 6. Substrate composition in the 1st compartment of aeration tank under several toxic intensity(Initial COD 245.6 mg/L under nontoxic condition)

Set No.	1	2	3	4
Influent pH	5.5	5.0	4.5	3.9
S _I , mg/L	138.0	138.0	138.0	138.0
S _s , mg/L	3.2	3.6	3.9	4.3
X _s , mg/L	105.2	105.2	105.2	105.2
X _P , mg/L	40.9	40.9	40.9	40.9
COD, mg/L	246.4	246.8	247.1	247.5

* These are the values at 5 hours after toxic input

인 것으로 판단되었다. 유입수의 기질 구성은 S_I 10%, S_s 25%, X_s 65%, X_P 0%로 가정하였다.

4.4. 유입부하 감소에 따른 독성감지 장치의 오류

Temmink 등¹²⁾은 연속호흡을 측정장치를 이용한 독성감지 시스템의 경우 유입수중의 기질부족에 의한 오동작의 가능성을 제기하였다. 일정수준 이상의 기질농도에서는 활성슬러지의 호흡율이 최대호흡율로 일정하지만 기질농도가 이 값 이하로 현격히 감소할 경우 호흡율이 감소하여 독성물질에 의한 호흡율의 감소와 혼동될 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 유입 기질농도의 감소로 인한 호흡율의 감소를 시뮬레이션하여 산성폐수의 독성에 의한 호흡율의 감소와 비교해보았다. Fig. 10에서 보듯이 유입수의 기질농도가 초기의 1,380 COD mg/L에서 10, 20, 30, 40, 50%씩 감소할 경우 시간이 지남에 따라 호흡율이 서서히 감소하였다. 낮은 기질농도의 폐수가 연속적으로 유입될 때 90시간 이후 각각의 호흡율은 3.7, 7.5, 11.2, 14.9, 18.7% 감소하였다. 반면에 유입수의 pH가 각각 5.5, 5.0, 4.5, 3.9로 감소하였을 때 90시간 이후에 활성슬러지의 호흡율은 각각 45.3, 53.5, 59.5, 64.9%씩 감소하였다(Fig. 11).

결국 유입 기질농도의 감소에 의한 실제호흡율의 감소보다 산성폐수에 의한 실제호흡율의 감소가 훨씬 크고, 더구나 산성폐수 유입시 최대호흡율의 감

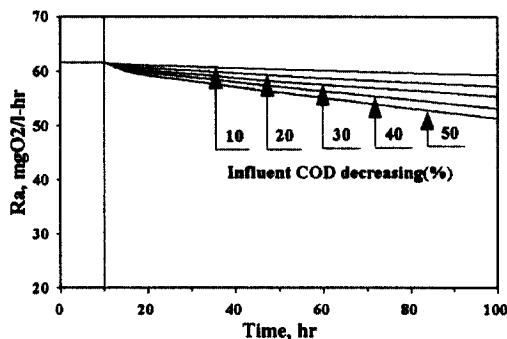


Fig. 10. Respiration rate reduction caused by decreasing of influent substrate concentration.

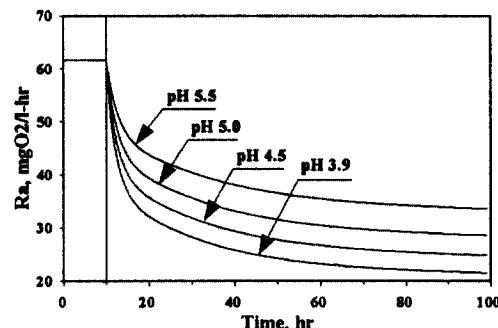


Fig. 11. Respiration rate reduction caused by decreasing of influent pH value (normal pH 6.8).

소율은 실제호흡율 감소율의 약 2배에 해당하므로⁹⁾ 유입기질 농도의 감소에 의해 발생하는 독성감지 장치의 오동작 가능성은 Temmink 등이 제기한 것보다 훨씬 작을 것으로 판단되었다.

5. 결 론

안료폐수처리를 위한 반응조 용량 3 m³의 파일럿 플랜트를 대상으로 noncompetitive 억제물질로 분류되는 산(acid)이 활성슬러지의 거동에 미치는 영향을 예측할 수 있는 활성슬러지 독성 동력학 모델을 구축하여 시뮬레이션한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 접촉조에서 폐수와 슬러지의 혼합비율을 높게 유지하면(1.0 이상), 접촉조 내의 독성물질 농

- 도가 폭기조에 비해 훨씬 높게 유지되어 독성 폐수의 조기감지가 가능해진다.
- 2) 장기폭기법으로 운전하는 안료폐수 활성슬러지공정의 동력학계수와 양론계수를 도출한 결과, $\mu'_{\max,H}$ 0.5 hr⁻¹, K_S 50 mg/L, b_H 0.204 day⁻¹, K_H 24 day⁻¹, Y_H 0.55, f_p 0.07이었다.
 - 3) 산성폐수를 대상으로 한 독성모델의 호흡율 예측치와 실측치 사이의 상관계수는 0.96보다 높게 나타났다.
 - 4) 산성폐수에 의한 호흡율의 감소에도 불구하고 COD로 측정된 유출 기질농도 값에 큰 차이가 없었던 것은 생분해 가능 기질의 비율이 낮았기 때문인 것으로 판단되었다.
 - 5) 유입수의 기질농도 감소에 의한 실제호흡율의 감소보다 산성폐수에 의한 실제호흡율의 감소가 훨씬 크게 나타남으로써 기질농도의 감소에 기인하는 독성감지 장치의 오류가능성은 낮은 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 환경부에서 시행한 환경공학기술개발 사업의 연구결과로서, 환경부와 (주)삼환기연, 한창 수기(주), 삼립종합건설(주)의 연구비 지원에 감사 드립니다.

기호설명

- b'_A apparent decay rate coefficient for autotrophic organisms, day⁻¹
 b'_H apparent decay rate coefficient for heterotrophic organisms based on the death-regeneration hypothesis, day⁻¹
 b_A decay rate coefficient for autotrophic organisms, day⁻¹
 b_H decay rate coefficient for heterotrophic organisms based on the death-regeneration hypothesis, day⁻¹
 f_p fraction of biomass yielding(inert)

	particulate products based on the death-regeneration hypothesis. -
K_H	hydrolysis rate, day ⁻¹
k_h	maximum specific hydrolysis rate, day ⁻¹
K_{NH}	ammonia half-saturation coefficient for autotrophs, mg/L
K_{OA}	oxygen half-saturation coefficient for autotrophs, mg/L
K_{OH}	oxygen half-saturation coefficient for heterotrophs, mg/L
K_s	half-saturation coefficient for consumption of heterotrophs, mg/L
S_I	concentration of soluble inert organic matter, mg/L
S_{ND}	concentration of soluble biodegradable organic nitrogen, mg/L
S_{NH}	concentration of ammonia nitrogen, mg/L
S_{NO}	concentration of nitrate and nitrite nitrogen, mg/L
S_O	concentration of dissolved oxygen, mg/L
S_s	concentration of readily biodegradable substrate, mg/L
V	reactor volume, L
X_A	concentration of autotrophic biomass, mg/L
X_{BH}	concentration of active heterotrophic biomass, mg/L
X_H	concentration of MLSS, mg/L
X_I	concentration of particulate inert organic matter, mg/L
X_{ND}	concentration of particulate biodegradable organic nitrogen, mg/L
Y_A	yield coefficient for autotrophic organisms, -
Y_H	yield coefficient for heterotrophic organisms, -
η_h	correction factor for anoxic hydrolysis, -
μ'_{\max}	apparent maximum specific growth

	rate, day ⁻¹
μ_A	specific growth rate for autotrophic organisms, day ⁻¹
μ_H	specific growth rate for heterotrophic organisms, day ⁻¹
$\mu_{max,H}$	maximum specific growth rate for heterotrophic organisms, day ⁻¹

참 고 문 헌

- Orhon, D. and Artan, N., Modelling of activated sludge system, Technomic, Lancaster, pp. 111~159(1994).
- 최광수, 허남효, 고주형, 이해일, 김창원, "활성 슬러지 독성감지장치의 운전 특성," 대한환경공학회지, **20**(10), 1395~1402(1998).
- Kwang-Soo Choi, Byung-Goon Kim, Gee-Baek Han, and Chang-Won Kim, "Detection of toxicity of wastewater in the activated sludge process," *Environmental Engineering Research*, **4**(1), 59~70(1999).
- 허남효, 최광수, 김창원, 김병군, 강호, "활성 슬러지 공정 최적화를 위한 호흡을 측정에 기초 한 제어 전략," 한국물환경학회지, **15**(2), 217 ~227(1999).
- Hartmann, L. and Laubenberger, G., "Toxicity measurements in activated sludge," *Journal of the Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineering*, **94**(SA2), 59~70 (1968).
- Spanjers, H., Vanrolleghem, P. A., Olsson, G., and Dold, P. L., Respirometry in Control of the Activated Sludge Process, IAWQ Scientific and Technical Report, IAWQ, pp. 3~6(1998).
- Elmqvist, H., Astrom, K. J., and Schonthal, T., Simnon for Windows, Version 2.0, SSPA Maritime Consulting AB, Sweden(1995).
- Jeppson, U., Modelling Aspects of Wastewater Treatment Processes, Ph. D. Thesis, Dept. of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund Institute of Technology, Sweden(1996).
- Sollfrank, U. and Gujer, W., "Characterisation of domestic wastewater for mathematical modelling of the activated sludge process," *Wat. Sci. Tech.*, **23**(4-6), 1057~1066(1991).
- Kappler, J. and Gujer, W., "Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling," *Wat. Sci. Tech.*, **25**(6), 125~139(1992).
- Keesman, K. J., Spanjers, H., and van Straten, G., "Analysis of endogenous process behaviour," In *Preprints of 7th IAWQ Workshop on Instrumentation, Control and Automation of Water and Wastewater Treatment and Transportation System*, IWAQ, Brighton, pp. 565~572(1997).
- Temmink, H., Vanrolleghem, P., Klapwijk, A., and Verstraete, W., "Biological early warning systems for toxicity based on activated sludge respirometry," *Wat. Sci. Tech.*, **28**(11/12), 415~425(1993).