

Homework #3 - Solutions

제출기한: 2023. 05. 22 (월), 23:59

1. 오염수에서 발견되는 대표적인 독성 미량유기오염물질 세 종에 대한 수산화 라디칼 ($\cdot\text{OH}$)의 2차반응상수(2nd order rate constant)가 아래 표에 제시되어 있다. 수산화 라디칼 반응을 이용하여 수리학적 체류시간(HRT)이 10분인 CSTR (continuously-mixed tank reactor)에서 제거효율 95%를 얻기 위한 CSTR 내의 수산화 라디칼 농도를 물질별로 각각 구하시오. CSTR은 정상 상태(steady-state)로 운영됨을 가정하시오. (15점)

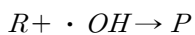
| 물질 | 2차반응상수(L/mol-s) |
|------------------------------------|-------------------|
| methyl tertiary butyl ether (MTBE) | 1.6×10^9 |
| n-dimethylnitrosamine (NDMA) | 4.0×10^8 |
| trichloroethylene (TCE) | 4.2×10^9 |

Hint 1: 수산화 라디칼을 이용하는 CSTR 반응조에서 정상 상태라 함은 반응조 내의 제거대상 물질 농도뿐만 아니라 수산화 라디칼의 농도 또한 시간에 관계없이 일정하게 유지됨을 의미함.

Hint 2: 제거효율 = $\left[1 - \frac{C_{eff}}{C_{in}}\right] \times 100$ (%), 여기서 C_{eff} = 유출수 농도, C_{in} = 유입수 농도

답)

다음의 유기물질과 수산화 라디칼 간 반응에서,



반응속도는 다음과 같은 2차반응식으로 표현된다.

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_2[\cdot\text{OH}][R]$$

여기서, CSTR 내의 $\cdot\text{OH}$ 농도는 일정하게 유지되므로, 이 2차반응은 다음의 1차반응으로 표현 가능하다. 이를 유사1차반응(pseudo-first-order reaction)이라 한다.

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_1[R] \quad \text{여기서, } k_1 = k_2[\cdot OH]$$

여기서 k_1 은 유사1차반응상수(pseudo-first-order rate constant)라 부른다.

1차반응식을 따르는 반응이 이루어지는 정상 상태의 CSTR에서 다음의 식이 성립하므로,

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + k_1\tau}$$

제거효율 95%를 얻기 위한 유사1차반응상수 k_1 은

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{1}{600 \text{ s}} \cdot \left(\frac{100}{5} - 1 \right) = 0.0317 \text{ s}^{-1}$$

$[\cdot OH] = \frac{k_1}{k_2}$ 이므로, 각각의 물질에 대하여 제거효율 95%를 얻기 위한 $\cdot OH$ 의 농도는

$$MTBE: [\cdot OH] = \frac{0.0317 \text{ s}^{-1}}{1.6 \times 10^9 \text{ L/mole-s}} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$NDMA: [\cdot OH] = \frac{0.0317 \text{ s}^{-1}}{4 \times 10^8 \text{ L/mole-s}} = 7.9 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$TCE: [\cdot OH] = \frac{0.0317 \text{ s}^{-1}}{4.2 \times 10^9 \text{ L/mole-s}} = 7.5 \times 10^{-12} \text{ M}$$

2. 최근 수산화 라디칼($\cdot OH$)을 이용한 고도산화공정(advanced oxidation process; AOP)의 대안으로 과황산염(persulfate)을 이용한 고도산화공정이 활발하게 연구되고 있다. 과황산염을 이용한 고도산화공정으로 물속의 난분해성 유기오염물질을 제거하는 원리를 간단하게 설명하시오. (10점)

답)

과황산염을 이용한 고도산화공정은 peroxymonosulfate (PMS, HSO_5^-) 또는 peroxydisulfate ($PDS, S_2O_8^{2-}$)을 물에 투여하고, UV 조사, 가열 등으로 에너지를 가함으로써 과황산 라디칼(persulfate radical, $SO_4^{\cdot -}$)을 발생시키고, 이 라디칼을 주요 산화제로 하여 난분해성 유기오염물질을 분해시키는 방법이다. 과황산 라디칼은 수산화 라디칼보다 높은 산화력을 지니는 반면, 유기오염물질에 대한 선택성이 좀더 높은(즉, 특정 구조의 화합물은 매우 잘 산화시키나 구조적 적합도가 낮은 화합물에 대한 분해능력은 수산화 라디칼보다 크게

떨어질 수 있음) 약점도 있다. 과황산염을 이용한 고도산화공정은 그 메카니즘에 수산화 라디칼을 이용한 공정에 비해 복잡하며, 조건에 따라서는 과황산 라디칼 이외의 산화제 (예: $\cdot OH$, $Cl\cdot$, $CO_3^{\cdot-}$, 1O_2 등)가 보다 오염물질 제거에 큰 역할을 할 수도 있다.

3. 다음 생물학적 하수처리공정에 대하여 한 문단 정도로 간단히 설명하시오: i) rotating biological contactor (RBC), ii) upflow anaerobic sludge blanket (UASB).

(10점)

답)

- i) RBC는 회전축을 중심으로 회전하는 여러 개의 원판으로 구성되어 있으며, 회전축은 하수 수면보다 약간 위에 위치한다. 미생물은 원판 표면에 생물막(biofilm)을 조성하여 성장하며, 여기에서 오염물질의 생물학적 분해가 이루어진다. 생물막에 있는 미생물은 원판이 회전할 때 수면 위로 노출되면 산소를 섭취하고, 수면 아래로 내려가면 하수 내 유기물질과 영양염류 등을 섭취하여 호흡함으로써 하수의 유기물질을 제거한다.
- ii) USAB는 혐기성 조건의 반응조에 미생물 농도가 높은 슬러지 층(blanket)을 조성하고, 하수를 아래에서 위 방향으로 투입하면서 혐기성 미생물의 작용에 의해 오염물질을 제거하는 과정이다. 하수의 상승 속도와 미생물의 침강속도의 균형을 맞춤으로써 슬러지 층을 형성하고, 이를 위한 충분한 침강속도의 확보를 위해 필요시 응집제를 투여한다. 유기물의 미생물 분해시 메탄 가스가 생성되어 하수 내 유기물로부터 에너지 원을 생산할 수 있는 장점이 있다.

4. 페놀을 함유한 폐수를 처리하기 위한 활성슬러지 공정을 운영하고 있다. 유입 폐수의 페놀 농도가 100 mg/L이고, 20 °C 조건에서 미생물 성장 관련 상수값들이 아래 제시한 바와 같을 때, 다음에 답하시오.

$$k = 0.80 \text{ g phenol/g VSS/d}$$

$$K_s = 0.15 \text{ mg phenol/L}$$

$$Y = 0.45 \text{ g VSS/g phenol}$$

$$b = 0.08 /d$$

- 1) 20 °C 조건에서 미생물의 페놀을 전혀 분해하지 못하고 공정으로부터 유실(wash out) 되지 않기 위한 최소 SRT 값을 구하시오. (5점)

답)

$K_s \ll S^0$ 이므로,

$$SRT_{\min} = \frac{1}{Yk - b} = \frac{1}{0.45 \text{ g VSS/g phenol} \cdot 0.80 \text{ g phenol/g VSS/d} - 0.08/d}$$

$$= 3.57 \text{ d}$$

- 2) 10 °C 조건에서 미생물의 페놀을 전혀 분해하지 못하고 공정으로부터 유실(wash out) 되지 않기 위한 최소 SRT 값을 구하시오. Modified van't Hoff-Arrhenius relationship의 계수값 θ 는 maximum specific substrate utilization rate (k)에 대하여 1.07을, decay coefficient (b)에 대하여 1.04을 사용하고, 이 두 상수 이외의 미생물 성장 관련 상수는 모두 온도의 함수가 아님을 가정하시오. (10점)

답)

$$k_{10} = k_{20} \cdot \theta^{(10-20)} = 0.8 \cdot 1.07^{-10} = 0.407 \text{ g phenol/g VSS/d}$$

$$b_{10} = b_{20} \cdot \theta^{(10-20)} = 0.08 \cdot 1.04^{-10} = 0.054/d$$

$$SRT_{\min} = \frac{1}{Yk - b} = \frac{1}{0.45 \text{ g VSS/g phenol} \cdot 0.407 \text{ g phenol/g VSS/d} - 0.054/d}$$

$$= 7.74 \text{ d}$$

- 3) 공정의 수리학적 체류시간(HRT)은 24 hr, 고형물 체류시간(SRT)는 8 day로 운영되고 있다. 이때, 20 °C와 10 °C 조건에서 활성슬러지 공정의 페놀 제거효율 $R = \left[1 - \frac{C_{eff}}{C_{in}} \right] \times 100$ (%)과 포기조(aeration tank)에서의 미생물(active biomass) 농도를 구하시오. (15점)

답)

i) 20 °C

$$S = \frac{K_s(1 + b \cdot SRT)}{SRT(Yk - b) - 1}$$

$$= \frac{0.15 \text{ mg phenol/L} \cdot (1 + 0.08/d \cdot 8 \text{ d})}{8 \text{ d} \cdot (0.45 \text{ g VSS/g phenol} \cdot 0.80 \text{ g phenol/g VSS/d} - 0.08/d) - 1}$$

$$= 0.20 \text{ mg phenol/L}$$

$$R = \left[1 - \frac{0.20}{100} \right] \times 100 = 99.8\%$$

$$X_a = \left(\frac{SRT}{\tau} \right) \left[\frac{Y(S^0 - S)}{1 + b \cdot SRT} \right] = \frac{Y(S^0 - S)}{1 + b \cdot SRT}$$

$$= \frac{8 \text{ d}}{1 \text{ d}} \cdot \frac{0.45 \text{ g VSS/g phenol} \cdot (100 - 0.20) \text{ mg phenol/L}}{1 + 0.08/d \cdot 8 \text{ d}} \times 10^{-3} \text{ g phenol/mg phenol} \times 10^3 \text{ mg VSS/g VSS}$$

$$= 219 \text{ mg VSS/L}$$

ii) 10 °C

$$S = \frac{K_s(1 + b \cdot SRT)}{SRT(Yk - b) - 1}$$

$$= \frac{0.15 \text{ mg phenol/L} \cdot (1 + 0.054/d \cdot 8 \text{ d})}{8 \text{ d} \cdot (0.45 \text{ g VSS/g phenol} \cdot 0.407 \text{ g phenol/g VSS/d} - 0.054/d) - 1}$$

$$= 6.47 \text{ mg phenol/L}$$

$$R = \left[1 - \frac{6.47}{100} \right] \times 100 = 93.5\%$$

$$X_a = \left(\frac{SRT}{\tau} \right) \left[\frac{Y(S^0 - S)}{1 + b \cdot SRT} \right] = \frac{Y(S^0 - S)}{1 + b \cdot SRT}$$

$$= \frac{8 \text{ d}}{1 \text{ d}} \cdot \frac{0.45 \text{ g VSS/g phenol} \cdot (100 - 0.88) \text{ mg phenol/L}}{1 + 0.054/d \cdot 8 \text{ d}} \times 10^{-3} \text{ g phenol/mg phenol} \times 10^3 \text{ mg VSS/g VSS}$$

$$= 235 \text{ mg VSS/L}$$

5. 포기조의 수리학적 체류시간(HRT)이 24 hr이고, 폐슬러지 유량(waste sludge flowrate, Q^w)이 85.5 m³/day인 어떤 활성슬러지 공정이 bsCOD 농도 2,000 mg/L인 1차처리수 1000 m³/day를 처리하고 있다. 이 공정의 모니터링 결과 포기조의 MLSS 농도는 3,300 mg/L이고, 유출수의 TSS 농도는 20 mg/L이며, 반송슬러지의 MLSS 농도는 10,000

mg/L이고, 공정 내부의 MLVSS/MLSS 비는 0.80이었다. 유입수의 non-biodegradable VSS (nbVSS)는 없다고 가정하고, 아래 미생물 성장과 관련된 인자값을 이용하여 다음 물음에 답하시오.

$$k = 12.5 \text{ mg COD/mg VSS-d}$$

$$K_s = 10 \text{ mg COD/L}$$

$$Y = 0.40 \text{ mg VSS/mg COD}$$

$$b = 0.10/d$$

$$f_d = 0.15$$

1) 이 공정의 SRT를 구하시오. (6점)

$$SRT = \frac{VX_{TSS}}{(Q - Q^w)X_{TSS}^e + Q^w X_{TSS}^r}$$

$$V = Q\tau = 1000 \text{ m}^3/d \cdot 1 \text{ d} = 1000 \text{ m}^3$$

$$= \frac{1000 \text{ m}^3 \cdot 3300 \text{ mg/L}}{(1000 - 85.5) \text{ m}^3/d \cdot 20 \text{ mg/L} + 85.5 \text{ m}^3/d \cdot 10000 \text{ mg/L}} = 3.8 \text{ d}$$

2) 이 공정 유출수의 COD 농도를 구하시오. 유출수 TSS의 구성은 공정 내부의 구성과 동일하다고 가정하고, TSS 중 VSS는 화학식 $C_5H_7O_2N$ 으로 표현 가능하다고 가정하시오. (10점)

답)

유출수의 bsCOD 농도는

$$S = \frac{K_s(1 + b \cdot SRT)}{SRT(Yk - b) - 1} = \frac{10 \text{ mg COD/L}(1 + 0.10/d \cdot 3.8 \text{ d})}{3.8 \text{ d} \cdot (0.40 \text{ mg VSS/mg COD} \cdot 12.5 \text{ mg COD/mg VSS-d} - 0.10/d) - 1}$$

$$S = 0.78 \text{ mg COD/L}$$

유출수의 VSS 농도는

$$20 \text{ mg TSS/L} \times 0.8 \text{ mg VSS/mg TSS} = 16 \text{ mg VSS/L}$$

화학식 $C_5H_7O_2N$ 을 가지는 VSS의 COD/VSS 비는 $1.42 \text{ mg COD/mg VSS}$ 이므로, 유출수의 VSS가 기여하는 COD는

$$16 \text{ mg VSS/L} \times 1.42 \text{ mg COD/mg VSS} = 22.72 \text{ mg COD/L}$$

유출수의 COD는 용존상 COD (soluble COD)와 입자상 COD (particulate COD)로 나눌 수 있으며, 이 중 입자상 COD는 위 계산에 따라 VSS 값으로부터 얻었음. 용존상 COD는 다시 bsCOD와 nbsCOD로 나눌 수 있는데, 유입수의 nbsCOD는 존재하지 않으므로 유출수의 nbsCOD 또한 존재하지 않음. 따라서, 유출수의 COD는 bsCOD와 VSS가 기여하는 COD의 합이므로

$$0.78 + 22.72 = 23.50 \text{ mg COD/L}$$

3) 이 공정의 F/M 비(ratio)를 g bsCOD/g VSS-d 단위로 구하시오. (4점)

$$F/M = \frac{QS^0}{VX_{VSS}} = \frac{1000 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 2000 \text{ g bsCOD/m}^3}{1000 \text{ m}^3 \cdot 3300 \text{ g TSS/m}^3 \cdot 0.80 \text{ g VSS/g TSS}} = 0.76 \text{ g bsCOD/g VSS/d}$$

5. 어떤 활성슬러지 공정이 bsCOD 농도 $2,000 \text{ mg/L}$ 인 1차처리수 $1000 \text{ m}^3/\text{day}$ 를 처리하고 있다. 이 공정은 포기조(aeration tank)의 수리학적 체류시간(HRT)이 24 hr , 폐슬러지 유량(waste sludge flowrate, Q^w)이 $85.5 \text{ m}^3/\text{day}$, 고형물 체류시간(SRT)이 3.0 day 로 운영되고 있다. 공정 모니터링 결과 유출수의 TSS 농도는 20 mg/L 이며, 반송슬러지의 MLSS 농도는 $10,000 \text{ mg/L}$ 이고, 공정 내부의 MLVSS/MLSS 비는 0.80 이었다. 유입수의 non- biodegradable VSS (nbVSS), non-biodegradable soluble COD (nbsCOD)는 없다고 가정하고, 아래 미생물 성장과 관련된 인자값을 이용하여 다음 물음에 답하시오.

$$k = 12.5 \text{ mg COD/mg VSS-d}$$

$$K_s = 10 \text{ mg COD/L}$$

$$Y = 0.40 \text{ mg VSS/mg COD}$$

$$b = 0.10/\text{d}$$

$$f_d = 0.15$$

1) 유출수의 bsCOD 농도를 구하시오. (6점)

$$S = \frac{K_s(1+b \cdot SRT)}{SRT(Yk-b)-1} = \frac{10 \text{ mg COD/L}(1+0.10/d \cdot 3.0 \text{ d})}{3.0 \text{ d} \cdot (0.40 \text{ mg VSS/mg COD} \cdot 12.5 \text{ mg COD/mg VSS} - d - 0.10/d) - 1}$$

$$S = 0.95 \text{ mg COD/L}$$

2) 이 공정 유출수의 COD 값을 구하시오. 유출수 TSS의 구성은 공정 내부의 구성과 동일하다고 가정하고, TSS 중 VSS는 화학식 $C_5H_7O_2N$ 으로 표현 가능하다고 가정하시오. (10점)

답)

유출수의 VSS 농도는

$$20 \text{ mg TSS/L} \times 0.8 \text{ mg VSS/mg TSS} = 16 \text{ mg VSS/L}$$

화학식 $C_5H_7O_2N$ 을 가지는 VSS의 COD/VSS 비는 $1.42 \text{ mg COD/mg VSS}$ 이므로, 유출수의 VSS가 기여하는 COD는

$$16 \text{ mg VSS/L} \times 1.42 \text{ mg COD/mg VSS} = 22.72 \text{ mg COD/L}$$

유출수의 COD는 용존상 COD (soluble COD)와 입자상 COD (particulate COD)로 나눌 수 있으며, 이 중 입자상 COD는 위 계산에 따라 VSS 값으로부터 얻었음. 용존상 COD는 다시 bsCOD와 nbsCOD로 나눌 수 있는데, 유입수의 nbsCOD는 존재하지 않으므로 유출수의 nbsCOD 또한 존재하지 않음. 따라서, 유출수의 COD는 bsCOD와 VSS가 기여하는 COD의 합이므로

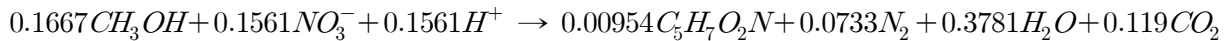
$$0.95 + 22.72 = 23.67 \text{ mg COD/L}$$

3) 이 공정의 F/M 비(ratio)를 g bsCOD/g VSS-d 단위로 구하시오. (4점)

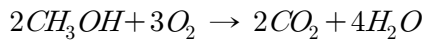
답)

$$F/M = \frac{QS^0}{VX_{VSS}} = \frac{1000 \text{ m}^3/d \cdot 2000 \text{ g bsCOD/m}^3}{1000 \text{ m}^3 \cdot 3300 \text{ g TSS/m}^3 \cdot 0.80 \text{ g VSS/g TSS}} = 0.76 \text{ g bsCOD/g VSS/d}$$

6. 메탄올을 전자공여체(electron donor)로 사용하는 미생물 탈질 반응의 전체 반응식을 다음과 같이 표현하였다. 반응식에서 볼 수 있듯이, 질산 이온(nitrate)는 전자 수용체(electron acceptor)뿐만 아니라 미생물 합성의 질소원으로도 활용된다. 이 반응식으로부터 다음을 구하시오.



1) 미생물 반응에 사용된 COD 대비 생산된 COD 비율, 즉, (생산된 미생물의 COD)/(소모된 메탄올의 COD). 메탄올의 산소에 의한 무기물화 반응은 다음과 같다.



(10점)

답)

위 메탄올의 산화반응으로부터 메탄올의 몰당 COD 값은 다음과 같이 계산 가능하다.

$$\text{Ethanol COD: } \frac{3 \times 32 \text{ g } O_2}{2 \text{ mol methanol}} = 48 \text{ g COD/mol methanol}$$

한편, 미생물 biomass를 나타내는 $C_5H_7O_2N$ 의 몰당 COD 값은 L16 강의자료 18번 슬라이드에 나와 있는 대로 $5 \times 32 = 160 \text{ g COD/mol } C_5H_7O_2N$ 이므로,

(생산된 미생물의 COD)/(소모된 메탄올의 COD)

$$= \frac{0.00954 \text{ mol } C_5H_7O_2N \times 160 \text{ g COD/mol } C_5H_7O_2N}{0.1667 \text{ mol methanol} \times 48 \text{ g COD/mol methanol}} = 0.19$$

2) 소모된 전체 질산성 질소(NO_3-N) 대비 “assimilatory nitrate reduction”으로 소모된 질산성 질소의 비율과 “dissimilatory nitrate reduction”으로 소모된 질산성 질소의 비율. 즉, (assimilatory nitrate reduction으로 소모된 질산성 질소의 양)/(전체 질산성 질소 소모량), (dissimilatory nitrate reduction으로 소모된 질산성 질소의 양)/(전체 질산성 질소 소모량)

(10점)

답)

*Dissimilatory nitrate reduction*은 *nitrate*가 *electron acceptor*로 사용된 경우이며, 이 때 질산성 질소는 질소 가스(N_2)로 환원되므로, 위 반응식에서 질산성 질소가 총 0.1561 mol 소모될 때 *dissimilatory nitrate reduction*으로 소모되는 몰수는 $0.0733 \times 2 = 0.1466$ mol임을 알 수 있다. 따라서,

$$\begin{aligned} & (\textit{dissimilatory nitrate reduction} \text{으로 소모된 질산성 질소의 양}) / (\text{전체 질산성 질소 소모량}) \\ &= \frac{0.1466}{0.1561} = 0.939 \end{aligned}$$

나머지는 *assimilatory nitrate reduction*으로 소모되었으므로,

$$\begin{aligned} & (\textit{assimilatory nitrate reduction} \text{으로 소모된 질산성 질소의 양}) / (\text{전체 질산성 질소 소모량}) \\ &= 1 - 0.939 = 0.061 \end{aligned}$$

또는, *assimilatory nitrate reduction*으로 소모된 질소는 미생물 biomass ($C_5H_7O_2N$)이 되므로,

$$\begin{aligned} & (\textit{assimilatory nitrate reduction} \text{으로 소모된 질산성 질소의 양}) / (\text{전체 질산성 질소 소모량}) \\ &= \frac{0.00954}{0.1667} = 0.057 \end{aligned}$$

두 방법 모두 유효하며, 계산값은 동일하여야 하나, 주어진 반응식의 계수값 자체가 유효 숫자 세자리 혹은 네자리만으로 표현되어 발생하는 오차로 약간의 차이를 보임