

첨단 전자산업 폐수처리시설의 Water Digital Twin(II): e-ASM 모델 보정, 수질 예측, 공정 선택과 설계

허성구^{2,†}, 정찬혁^{1,†}, 이나희¹, 심예림¹, 우태용², 김정인², 유창규^{1,2,*}

¹경희대학교 공과대학 환경학 및 환경공학과
17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

²경희대학교 공과대학 환경학 및 환경공학과 융합공학전공
17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

(2021년 12월 1일 접수; 2021년 1월 4일 수정본 접수; 2021년 1월 12일 채택)

Water Digital Twin for High-tech Electronics Industrial Wastewater Treatment System (II): e-ASM Calibration, Effluent Prediction, Process selection, and Design

SungKu Heo^{2,†}, Chanhyeok Jeong^{1,†}, Nahui Lee¹, Yerim Shim¹, TaeYong Woo², JeongIn Kim², and ChangKyo Yoo^{1,2,*}

¹Department. of Environmental Science and Engineering College of Engineering, Kyung Hee University,
1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Korea

²Integrated engineering, Department. of Environmental Science and Engineering College of Engineering, Kyung Hee University,
1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received for review December 1, 2021; Revision received January 4, 2022; Accepted January 12, 2022)

요 약

본 연구에서는 Part I에서 제안한 첨단 전자산업 폐수처리시설 특화 Water Digital Twin 모델인 e-ASM을 이용하여 랩-파일럿 처리장 데이터를 바탕으로 모델 보정(Calibration), 유입 성상에 따른 제거 효율, 유출수 예측 및 최적 공법 선정을 수행하였다. 첨단 전자산업 폐수처리시설의 특화 모델링을 위하여, 민감도 분석을 통해 e-ASM 모델의 적합성과 상관성이 높은 동역학적 파라미터를 선정하였고, 다중반응표면분석법(Multiple response surface methodology, MRS)을 이용하여 동역학적 파라미터를 보정하였다. e-ASM 모델의 보정 결과, Lab-scale, Pilot-scale 단위의 실험데이터와 90% 이상의 높은 적합성을 보였다. 그리고 4가지 유기폐수 처리처리공법인 MLE, A2/O, 4-stage MLE-MBR, Bardenpho-MBR을 제안한 Water Digital Twin으로 구현하여 유입 폐수의 성상별 운전조건에 따라 제거효율을 분석하였으며, Bardenpho-MBR이 C/N ratio 변화에서도 안정적으로 COD (Chemical oxygen demand)를 90% 이상 제거하며 높은 총 질소 제거 효율을 보였다. 그리고 유입 폐수의 조건별 Bardenpho-MBR공정의 수리학적 체류시간(Hydraulic retention time, HRT)이 3일 이상일 때 1,800 mg L⁻¹의 고농도 TMAH 폐수를 98% 이상 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같이, 본 연구에서 개발한 e-ASM은 전자산업 제조시설별, 유입 폐수의 성상별 특화 모델링을 통해 높은 적합성을 가진 전자산업 폐수처리공정의 Water Digital Twin를 구현할 수 있고, 최적운전, Water AI, 최적가용기법 선정 등의 응용 가능성을 바탕으로 지속 가능한 첨단전자 산업을 위해 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 워터 디지털 트윈, 전자산업 폐수, 모델 보정, 유출수 예측, 공정 선정

Abstract : In this study, an electronics industrial wastewater activated sludge model (e-ASM) to be used as a Water Digital Twin was calibrated based on real high-tech electronics industrial wastewater treatment measurements from lab-scale and pilot-scale reactors, and examined for its treatment performance, effluent quality prediction, and optimal process selection. For specialized modeling of a high-tech electronics industrial wastewater treatment system, the kinetic parameters of the e-ASM were identified by a sensitivity analysis and calibrated by the multiple response surface method (MRS). The calibrated e-ASM showed a high compatibility of more than 90% with the experimental data from the lab-scale and pilot-scale processes. Four electronics industrial

[†] The first and second authors Equally contributed to this paper.

* To whom correspondence should be addressed

E-mail: ckyoo@khu.ac.kr; Tel: +82-31-201-3824; Fax: +82-31-202-8854

이 논문은 우희철 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

doi: 10.7464/kst.2022.28.1.79 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

wastewater treatment processes –MLE, A2/O, 4-stage MLE-MBR, and Bardenpho-MBR – were implemented with the proposed Water Digital Twin to compare their removal efficiencies according to various electronics industrial wastewater characteristics. Bardenpho-MBR stably removed more than 90% of the chemical oxygen demand (COD) and showed the highest nitrogen removal efficiency. Furthermore, a high concentration of 1,800 mg L⁻¹ TMAH influent could be 98% removed when the HRT of the Bardenpho-MBR process was more than 3 days. Hence, it is expected that the e-ASM in this study can be used as a Water Digital Twin platform with high compatibility in a variety of situations, including plant optimization, Water AI, and the selection of best available technology (BAT) for a sustainable high-tech electronics industry.

Keywords : Water Digital Twin, High-tech electronics industrial wastewater, Model calibration, Effluent quality prediction, Process selection

1. 서 론

첨단 전자산업에서 폐수 처리는 제조 공정의 마지막 단계로, 지속가능한 첨단전자산업 산업을 위한 ESG 경영의 핵심이다. 일례로, 첨단 전자산업 중 반도체 제조공정은 웨이퍼 제조, 산화 공정, 포토 공정, 식각 공정 등 8대 공정으로 이루어지며, 초순도의 유기화합물과 무기화합물이 200가지 이상 투입되어 사용되는 화학물질의 조합에 의하여 다양한 성상의 고농도 폐수가 발생한다. 전자산업 폐수의 개별 공정에서 배출되는 폐수는 무기 및 유기 폐수로 구분된다. 특히 반도체 및 디스플레이 등 첨단 전자 제조 공정에서 발생하는 유기폐수에는 자연적으로 쉽게 분해되지 않는 TMAH (Tetramethylammonium hydroxide), DMSO (Dimethyl Sulfoxide), IPA (Isopropyl Alcohol) 같은 난분해성 물질이 다량 포함되어 있다.

현재 반도체, 디스플레이 등 첨단 전자산업에서는 TMAH, IPA, DMSO 등 난분해성 물질을 포함한 유기 폐수를 처리하기 위하여, 일반적인 하수 처리를 위해 개발된 활성 슬러지 (Activated sludge) 기반의 생물학적 고도산화처리공법(Advanced oxidation process, AOP)을 적용하고 있다. 이 중에서 A2/O, 4stage-Bardenpho, MBR (Membrane Bio Reactor), MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor), UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 등이 난분해성 유기 폐수를 처리하기 위해 국내 외적으로 널리 사용되고 있다.

활성 슬러지를 이용한 생물학적 처리과정으로 분해하기 어려운 첨단 전자산업 유기폐수의 난분해성 물질을 효율적으로 제거하기 위하여, 기존의 AOP를 변형 및 발전시키는 다양한 연구가 진행되었다. 국내에서는, Oh et al. [1]이 고농도 질소가 함유된 반도체 폐수의 처리효율을 증대 시키기 위하여 4-stage Bardenpho 공정에 외부 탄소원으로 아세트산을 사용하는 방법을 고안했고, 이를 적용하여 반도체 폐수의 고농도 총 질소를 57% 제거하였다. 또한, Chang et al. [2]은 실험실 조건에서 UASB를 이용해 10,000 mg L⁻¹로 유입되는 TMAH를 95% 이상의 제거 효율로 처리하였으며, Wu [3]는 MBR 공정을 활용해 호기성 조건에서 99% 이상의 TMAH 제거효율로 암모니아와 TMAH를 동시 제거 할 수 있음을 시사하였다. 국외에서는, Toshikazu et al. [4]이 두 개의 MBR을 이용해 *Hyphomicrobium* 와 *Thiobacillus spp.* 미생물양에 따른 TFT-LCD에서 발생한 고농도 DMSO 폐수의 처리과정에 관하여 연구하였고, Cheng et al. [5]은 호기성 MBR과 Pilot-scale의 AFMBR (Anaerobic

fluidized bed membrane broreactor) 공정을 통해 1.5 g L⁻¹ 이하 농도의 DMSO 함유 반도체 폐수를 생물학적으로 처리하는 방법을 고안하였다. Raghuvanshi et al. [6]는 IPA 처리 과정에서 미생물의 동력학적 특성을 연구하여 IPA의 생물학적 분해 과정의 동력학적 매개변수를 제시하였다.

이와 같이 선행 연구에서는 단일 오염물질을 포함한 유기 폐수에 대하여 제거 효율 증대 및 분해 미생물의 동력학적 특성을 주로 연구하였다. 하지만 첨단 전자산업 폐수는 다양한 전자 제조 공정에서 발생한 고농도의 오염 물질이 복합적으로 이루어진 혼합 폐수이다[7]. 또한, 실제 첨단 전자산업 폐수는 제조 공정에 따른 다양한 난분해성 물질을 포함할 뿐만 아니라 주요 유기 오염물질 중 암모니아를 포함한 고농도의 질소가 발생하여 C/N (Carbon/Nitrogen) ratio가 매우 낮다는 특징이 있다 [7]. 또한 반도체 및 디스플레이 등 첨단 전자 제조 공정에서 발생하는 폐수에 포함되어 있는 난분해성 물질은 독성물질로 미생물에 의한 탄소, 질소, 인 등 유기 오염물질의 생물학적 분해 과정에 대하여 저해(Inhibition) 인자로 작용한다[4,8,9].

이에 첨단 전자산업 제조시설별로 다르게 나타나는 난분해성 물질을 포함한 혼합 유기 폐수의 전반적인 생물학적 분해 메커니즘에 관한 연구가 필요하며, 이를 기반으로 첨단 전자산업 제조 공정의 설비 규모에 따라 상이한 폐수의 발생량 및 성상에 따른 공법 선정이 필요하다. 하지만 실제 첨단 전자산업 폐수처리시설에서 유입되는 오염물질별로 미생물의 분해작용을 실험적으로 분석하는 것은 경제적인 비용이 크기 때문에 이와 관련한 연구는 미비한 실정이다. 현재 반도체 등 첨단 전자산업 폐수 처리시설의 경우, 일반적인 하수 처리시설에 비해 긴 수리학적 체류시간(Hydraulic retention time, HRT)을 유지하여 생물학적으로 분해가 어려운 난분해성 물질을 제거하고 있다. 하지만, 수리학적 체류시간의 증가로 인한 반응조와 침전지의 부피 증가는 공장 설계 면적의 증가와 추가적인 운전 비용을 발생시키며, 비효율적인 공정 운영을 야기할 수 있다 [10,11]. 선행 연구 결과에 따르면 20,000 ton d⁻¹ 규모의 반도체 폐수처리시설의 경우 공사비용이 약 410억원 소요되며, 매년 20억원의 유지관리비가 발생한다[12]. 첨단 전자산업 업종별 제조시설에 특화된 폐수처리 공법 선정이 필요함에도 불구하고, 현재 최적의 첨단 전자산업 폐수처리 공법의 선정은 Lab-scale의 실험과 이를 통한 Pilot-scale에서 운전 안정성 평가로 이루어지는데, 이 선정 방법에 소요되는 시간이 크기 때문에 서로 다른 폐수 조성에 특화된 폐수 처리시설의 설계가 어

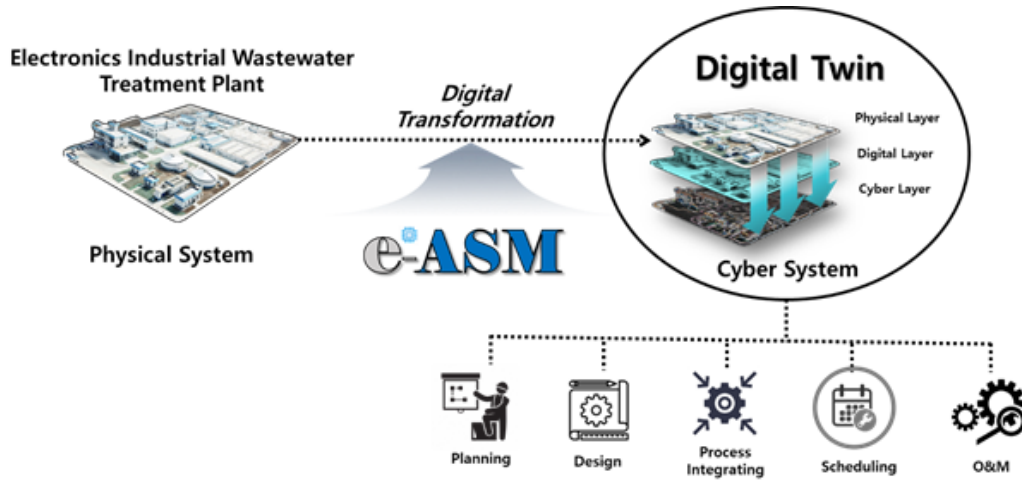


Figure 1. Digital Twin implementation for high-tech electronics industrial wastewater treatment plant using e-ASM.

럽다. 따라서 지속 가능한 첨단 전자산업 산업의 발전을 위해서는 환경성과 경제성 비용을 포함하고 공장 별 설비 규모 및 생산량에 따른 폐수 발생량을 고려하여 고효율의 첨단 전자산업 폐수 처리공정을 선정할 수 있는 새로운 접근 연구 접근 방법이 필요하다.

기존의 실험적 연구의 한계를 극복하고자 본 연구에서는 수학적 모델 기반의 첨단 전자산업 폐수 특화 활성슬러지 모델인 e-ASM (Electronics industrial wastewater Activate sludge model)을 개발하고 실제 첨단 전자산업 폐수처리시설의 Digital Twin를 가상물리시스템(Cyber physical system, CPS) 상에서 구현하여, 모델 보정(Calibration)부터 유입폐수 성상별 공법 효율 비교 및 선정 그리고 HRT 등 운전조건 최적화까지의 첨단 전자산업 폐수처리의 디지털 전환(digital transformation) 연구를 진행하였다. 이에 본 논문은 첨단 전자산업 폐수처리시설의 디지털 전환 시리즈 논문의 Part 2로써 e-ASM 기반의 Digital Twin 응용 사례를 소개하였다. Figure 1과 같이 e-ASM은 실제 첨단 전자산업 폐수처리시설의 특화 모델링을 통하여 Water Digital Twin 구현할 수 있고 이를 활용해 CPS 상에서 공법 선정, 실증화, AI 자율운전, 그리고 설계 효율 평가 등 다양한 목적에 맞게 사용 가능하다. 이번 논문에서는 선행연구에서 보고한 Lab-scale 및 Pilot-scale 실험 데이터를 이용하여 e-ASM 모델을 보정하고 정합성(Compatibility)을 평가하여 첨단 전자산업 제조시설별 특화 모델링 여부를 검증하였다. 더 나아가 HRT, C/N ratio에 따라 공법별 효율을 비교하여 첨단 전자산업 성상 조건에 따른 유출수 예측 및 최적의 공법 선정 등을 수행하여 첨단 전자산업 폐수처리시설의 디지털 전환 가이드라인을 제시하였다

2. 연구 방법

e-ASM 모델 보정을 통한 실제 첨단 전자산업 폐수처리시설의 Digital Twin 구현과, 첨단 전자산업 폐수 성상 조건 별 최적의 공법 선정을 위한 본 연구의 순서는 Figure 2와 같다. 먼저 Lab-scale, Pilot-scale 단위에서 첨단 전자산업 단일폐수 및 혼합폐수 처리에 관한 선행 연구를 참조하여 e-ASM 모델을

통해 각 공정의 Digital Twin를 모사하였다. 또한 Lab-scale, Pilot-scale 단위에서의 실험적으로 측정된 데이터를 기반으로 민감도 분석을 통해 첨단 전자산업 폐수 분해와 관련성이 높은 인자들을 선정하여 다중반응표면분석법(Multiple response surface methodology, MRS)을 이용하여 e-ASM 모델을 보정하였다. 모델 보정으로 실제 첨단 전자산업 폐수처리시설과 높은 정합성을 가진 Digital Twin를 구현하여, 이를 기반으로 HRT 등 운전조건별로 대표적인 생물학적 처리 공법의 효율을 분석하였고, 첨단 전자산업 폐수의 성상 및 조건 별로 최적의 공법 선정을 위한 가이드라인을 제시하였다.

2-1. e-ASM 모델 보정: Lab & Pilot-scale 측정 데이터

e-ASM은 첨단 전자산업 폐수 성상의 생물학적 분해 메커니즘을 고려한 수학적 모델이다. 실제 첨단 전자산업 폐수처리시설의 측정데이터를 활용하여 e-ASM 모델 보정을 통해 대상 공정의 특화 모델링을 수행할 수 있으며 높은 정합성으로 CPS 상에 구현할 수 있다. 첨단 전자산업 폐수처리시설의 특화 모델링을 위해 본 연구에서는 Figure 3(a)과 같이 민감도 분석(Sensitivity analysis)과 다중반응표면분석법(Multiple Response Surface Methodology, MRS)을 이용하여 모델 보정을 수행하였다. 민감도 분석을 통하여 e-ASM 모델의 정합성에 주요하게 영향을 미치는 매개변수들을 파악하였으며, MRS를 이용하여 매개변수를 보정하여 e-ASM 모델과 실제 대상 첨단 전자산업 폐수처리공정과의 정합성을 향상시켰다.

개발한 e-ASM 모델 보정을 위하여 Lab-scale 기반의 선행연구를 바탕으로 TMAH, IPA, DMSO 각각의 난분해성 유기물질에 대한 보정을 수행하였다[4,6,8,13]. 이후 Pilot-scale 단위의 선행 연구를 바탕으로 난분해성 물질과 유기폐수가 모두 포함된 반도체 혼합폐수에 대한 e-ASM 모델을 다시 보정하였다. e-ASM모델의 Lab-scale보정에 필요한 유입수 내 난분해성 물질의 농도, 공정의 운전조건 및 설계인자는 기존 연구의 실험 조건을 참조하여 Table 1에 나타내었다[4,6,8,13]. Pilot-scale 보정은 Chen 등[14]이 보고한 반도체 혼합 폐수의 생물학적 분해 연구를 참고하였으며, HRT와 슬러지 체류시간(Sludge retention

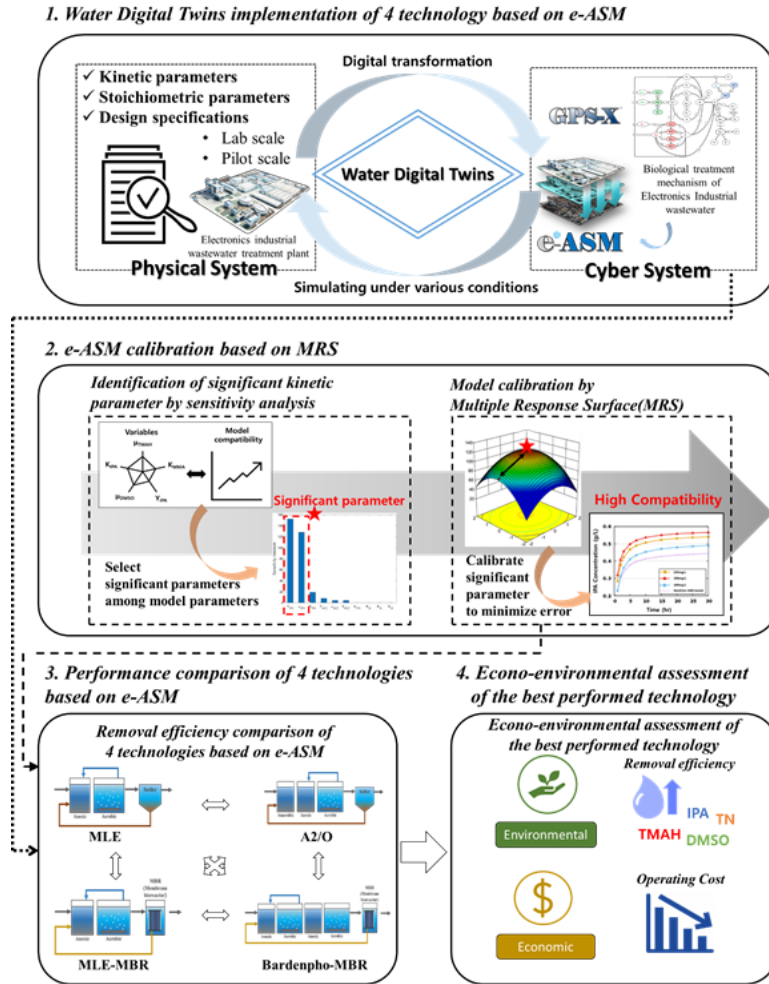


Figure 2. The research framework of Water Digital Twin applications from model calibration to process selection.

time, SRT), 내부반송율, 반응조 별 부피, MLE의 표면적 및 수심 등 Pilot-scale 보정을 위한 설계인자와 운전조건은 Table 2와 같다. e-ASM 모델의 시뮬레이션 결과값과 실험값의 정합성을 정량적으로 비교하기 위해 Q^2 score와 표준예측오차 (Standard Error of Prediction, SEP)를 사용하였다. Q^2 score는 각 모델에 의해 예측 가능한 분산에 대한 신뢰도를 나타내며, Bias와 SEP는 모델에 의해 얻은 데이터의 예측값과 실험값의 표준오차와 평균을 의미한다[16,17]. 각 난분해성 물질의 분해 메커니즘에 대한 Q^2 score와 SEP는 Equation (1)~(3)으로 도출되었다.

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,experimental} - y_{i,modelled})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,experimental} - y_{mean})^2} \quad (1)$$

$$Bias = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,modelled} - y_{i,experimental})}{n} \quad (2)$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(y_{i,modelled} - y_{i,experimental}) - Bias]^2}{n-1}} \quad (3)$$

여기서, n 은 실험 횟수이며, $y_{i,experimental}$ 과 $y_{i,modelled}$ 는 각각의 실험값과 시뮬레이션 값, y_{mean} 은 실험값의 평균을 의미한다.

2.1.1. e-ASM 민감도 분석: 주요 파라미터 선정

민감도 분석은 모델의 입력 값(Input variables)을 변화시키면서 어떠한 변수가 결과 값에 가장 민감한 영향을 주는지 찾아내는 분석방법으로[18], 이를 통해 본 연구에서 개발된 e-ASM 모델의 정합성에 결정적 영향을 주는 주요 매개 변수를 찾아낼 수 있다. 민감도 분석을 위해 사용된 순위상관분석은 e-ASM 모델의 매개 변수와 정합성 사이의 상관성을 순위상관계수를 통해 0~1 사이의 숫자로 나타내며, 그 값이 높을수록 정합성과 모델 매개 변수 사이의 상관성이 높다[19]. 따라서, e-ASM 모델에서 사용되는 36개의 화학양론 매개변수 및 42 개의 난분해성 물질의 생물학적 분해와 연관된 동력학적 매개변수 값들의 동시적인 변동이 모델 정합성에 영향을 줄 때, Equation (4)의 순위상관분석을 통하여 매개변수들의 영향을 정량적으로 비교할 수 있다.

$$\rho = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4)$$

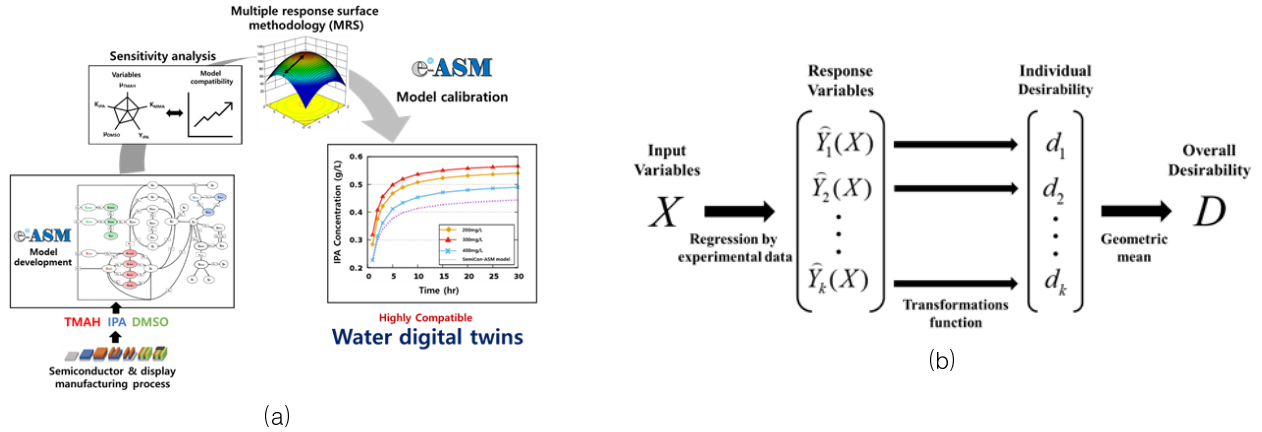


Figure 3. (a) Model calibration of e-ASM using sensitivity analysis and multiple response surface methodology (MRS) and (b) overall desirability Calculation of MRS [22,23]

Table 1. Design specification and operational conditions of Lab-scale processes [4,6,8,13]

	Anaerobic TMAH	Aerobic TMAH	DMSO	IPA
Process	Batch	Batch	Bardenpho-MBR	Batch
Flow rate (m ³)	-	-	5000	-
Volume (L)	10	6.6	6.5 × 10 ⁶	25
Influent/initial Conc (mg/L)	1500	1000	267	200-700
t1/100 (hr)	14	21	11	18

Equation (4)에서 i 는 X 변수 번째 변수의 데이터 순위, y_i 는 번째 Y 변수의 데이터 순위이며, \bar{x} , \bar{y} 는 X , Y 변수의 평균값이다. 상관계수값이 0.9~1 일 때는 매우 높은 상관관계, 0.7~0.9 일 때는 높은 상관관계, 0.5~0.7 일 때는 보통의 상관관계, 0.3~0.5 일 때는 낮은 상관관계, 0.0~0.3 일 때는 아주 약한 상관관계를 가진다[20].

2.1.2. e-ASM 모델 보정: 다중반응표면분석법

첨단 전자산업 폐수처리시설의 특화 모델링을 위한 방법으로 다중반응표면분석법(MRS)을 이용하여 e-ASM 모델의 매개

Table 2. Design specification and operational condition of experimental references [14,15]

Tank	volume(L)	HRT (hr)
Anoxic	3,000	2.89
Aerobic	10,000	9.66
Membrane	700	0.68
total	13700	13.23
Designed flow (L/hr)	345	
Sludge retention time (day)	>30	
Recycle (%)	300	
MLSS range (mg/L)	3000-8000	
Membrane surface area (m ²)	46	

변수를 보정하였다. MRS는 단일 반응변수(response variable)와 여러 개의 독립변수(process variables)간의 상관관계를 분석하는 통계적 기법인 반응표면법(Response Surface Methodology, RSM)을 다중 반응변수로 확장한 통계 분석 방법으로 다수의 반응변수를 최적화하여 동시에 보정할 수 있다. 이로 인하여 하나의 반응변수에 초점이 맞춰진 RSM의 한계를 넘어 실제 공정에 존재하는 다수의 반응변수를 동시에 고려하여 공정 변수의 최적 조합을 찾을 수 있다[21]. 본 연구에서는 민감도 분석을 통해 규명된 e-ASM의 주요 파라미터와 모델 정합성 사이의 상관관계를 MRS를 이용해 반응 표면(Response surface)을 통해 추정하여 매개변수를 최적화하였다.

매개변수 최적화를 위한 MRS의 목적함수(Object function)로써 손실 함수(Loss function)와 만족도 함수(Desirability function)가 있다[21]. 손실함수는 e-ASM 모델의 매개변수와 모델 정합성 간의 상관관계를 수학적 형태인 이차함수(Quadratic Loss Function)로 나타내어, 손실함수를 최소화하는 방법으로 매개변수 값을 최적화한다[22]. 하지만 손실함수는 e-ASM에서 고려된 복잡한 유기폐수의 분해 메커니즘을 70개가 넘는 매개변수를 이용하여 수학적 함수로 표현하여야 하므로 최적화 문제의 복잡성이 크다는 문제점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 복잡한 수식 없이 반응변수의 통계적 추론을 통하여, 매개변수를 최적화할 수 있는 만족도 함수(Desirability function)를 사용하였다. 만족도 함수는 Figure 3(b)와 같이 각각 개별 반응 변수에 대한 0 과 1 사이의 만족도(Desirability, d) 값을 구하고 이를 통해 여러 반응 변수에 대한 전체적인 만족도(Overall desirability) 값을 개별 만족도의 기하평균(Geometric mean)을 통해 계산하여 매개변수를 보정할 수 있다. 본 연구에서는 e-ASM의 높은 정합성을 위해 모델의 시뮬레이션 결과값과 기존 실험값의 오차를 최소화하는 만족도 함수를 사용하였으며, 다음 Equation (5)과 같이 정의된다.

$$d = \begin{cases} 0 & \hat{Y}_i \leq A \\ \frac{\hat{Y}_i - A}{B - A} & A \leq \hat{Y}_i \leq B \\ 1 & \hat{Y}_i \geq B \end{cases} \quad (5)$$

Equation (5)에서 \hat{Y}_i 는 i 번째 반응 변수이며, A 는 \hat{Y}_i 의 최소

허용 값이고 B 는 반응변수 \hat{Y}_i 의 최대 허용 값이다. 가중치 r 은 0.1과 10 사이의 숫자이며 변수의 상대적 중요성을 나타내는 지수로 사용되었다. \hat{Y}_i 가 B 보다 크면 $d=1$ 이고 \hat{Y}_i 가 A 보다 작으면 $d=0$ 이다. 기하학적 평균을 사용하여 개별 만족도 값을 결합하여 다음 Equation (6)을 통해 전체 만족도(D)를 구했다.

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_k)^{1/k} \quad (6)$$

Equation (6)에서 k 는 반응변수의 수를 나타내며, 본 연구에서는 민감도 분석을 통해 규명된 e-ASM의 주요 매개변수의 수이다. d_i 는 i 번째 반응변수의 개별 만족도 값이며, 는 결합된 반응변수의 전체 만족도를 나타낸다. e-ASM 모델의 적합성을 최대화하기 위한 목적함수는 다음 Equation (7)와 같으며, 전체 만족도 D 를 최대화하는 최적의 매개변수 값 X 를 찾는 것을 목표로 한다.

$$\max_{X^*} D = (\prod_{i=1}^k d_i)^{1/k} \quad (7)$$

여기서 X^* 는 e-ASM 모델 적합성을 최대화하는 최적의 매개변수 값이다. 만족도 함수는 e-ASM 모델 주요 매개변수들을 동시에 최적화하여 모델을 보정하였으며, e-ASM 모델과 실제 실험의 적합성을 향상시켰다.

2.2. e-ASM 기반 유기폐수 처리 공법 비교: 4가지 공법, C/N ratio, HRT

첨단 전자산업 폐수처리시설에서는 TMAH 등 난분해성 유기물질을 포함한 전자산업 폐수를 처리하기 위하여 생물학적 고도처리공법을 사용하고 있다. 첨단 전자산업 생산 공정의 설비 규모에 따라 폐수 발생량 및 조성이 상이하므로 이에 따른 공법 선정이 필요하다. 본 연구에서는 e-ASM을 통하여 대표적인 첨단 전자산업 유기폐수 처리 공정인 MLE, A2/O, MLE-MBR, Bardenpho-MBR 총 4가지 공법을 선택하여 유입 폐수의 C/N ratio 변화와 HRT 운전조건에 따른 유기물질 제거율 및 난분해성 물질 제거율을 바탕으로 4가지 공정 효율을 비교 평가하였다.

2.2.2. MLE 공정

Figure 4(a)은 MLE (Modified Ludzack-Ettinger)공법을 나타내며 MLE 공법은 질소 제거 효율을 극대화하기 위해 무산소 반응조, 질산화 반응이 일어나는 호기성 반응조 그리고 침전조로 구성되어 있다. 호기성 반응조의 슬러지는 침전조에서 무산소 반응조로 반송되어 탈질화 반응을 위해 활용된다[11].

2.2.1. A2/O 공정

A2/O 공정은 Figure 4(b)와 같이 혐기성 반응조, 무산소 반응조, 호기성 반응조로 구성되어 있다. A2/O 공정에서는 혐기성 반응조를 전처리 공정으로 사용하여 유기폐수의 난분해성 물질을 분해가 가능한 중간 물질로 변환시킬 수 있으며, 무산소-호기성 반응조에서는 탈질화 및 질산화를 통해 생물학적인

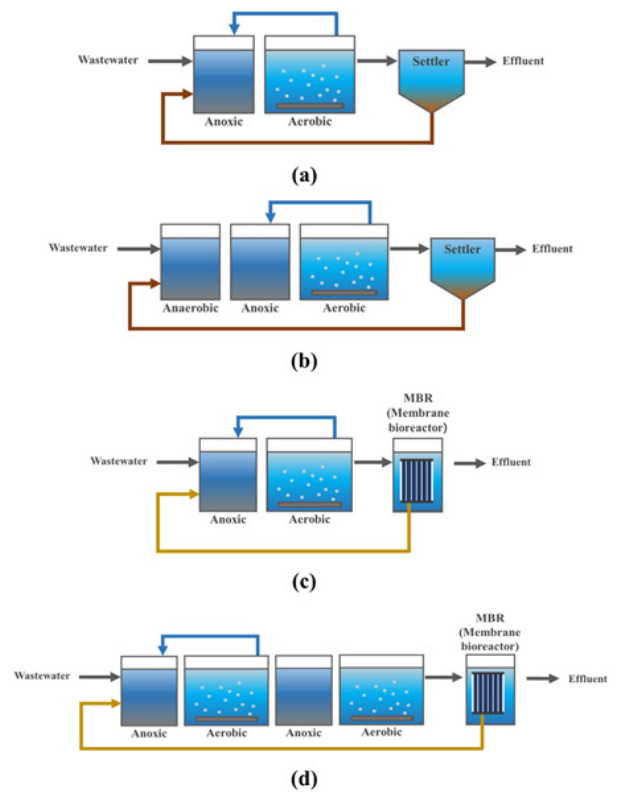


Figure 4. Graphical representations of biological wastewater plant: (a) MLE, (b) A2/O, (c) MLE-MBR, and (d) Bardenpho-MBR.

로 질소 제거가 가능하다[24]. 또한, A2/O공정은 인 제거를 위해 A/O (Anaerobic/Oxidation)공법을 개선하여 탈질화 반응이 일어나는 무산소 반응조를 추가한 공정이므로 유기폐수의 고농도 질소를 제거함과 동시에 인까지 제거할 수 있다. 유기폐수의 인은 미생물이 혐기성 반응조에서 인을 방출하고, 호기성 반응조에서 방출된 인보다 많은 양의 인을 섭취하며 저장된다[24].

2.2.3. MLE-MBR 공정

MLE-MBR 공정은 Figure 4(c)와 같으며, MLE 공정에 MBR (Membrane Bio Reactor) 반응조를 추가한 것으로 분리막에 의한 고체와 액체의 분리가 가능하기 때문에 반응조 내에 높은 MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids)농도와 긴 슬러지 체류시간을 유지할 수 있다. 높은 MLSS 농도는 고농도 질소를 함유한 유기폐수의 질소 제거 효율을 증가시킨다. 또한 긴 SRT를 유지할 수 있어 암모니아 산화균이나 유기물 분해에 특화된 박테리아와 같이 느리게 성장하는 미생물을 고농도로 유지할 수 있다[25]. 선행연구에 따르면 MLE-MBR 공정을 이용하여 C/N ratio가 8이상의 고농도 질소를 포함한 폐수에 대하여 약 80% 총 질소(TN)의 제거 효율을 보였으며, 경기도 소재의 반도체 공장에서 발생하는 폐수의 COD와 TN를 모두 95~96% 제거하였다고 보고되었다[26,27].

2.2.4. Bardenpho-MBR 공정

Figure 4(d)의 Bardenpho-MBR 공정은 4단계 Bardenpho 공

정에 MBR을 추가한 공정이다. 4단계 Bardenpho 공정은 MLE 공법 후단에 무산소 반응조와 호기성 반응조를 추가함으로써 고농도 질소를 포함하고 있는 유기 폐수의 질소 제거 효율을 높인 공법이다[11]. 무산소 반응조는 내부 반응만으로는 제거되지 않는 질산성 질소를 제거하고 추가된 호기성 반응조는 탈질화 반응에서 발생하는 질소 가스를 폭기를 통해 제거할 수 있다. 선행 연구에 따르면 국내에서는 반도체 폐수 내 질소(396 ~ 580 mgN L⁻¹)를 제거하기 위해 4단계 Bardenpho 공법을 이용하고 있으며 분리막을 추가하여 효율을 더욱 높이기 위해 Bardenpho-MBR 공정 또한 이용된다[1]. 또한 고강도 유기폐수를 이용한 full-scale 실험에서 DMSO와 암모늄을 50% 이상의 효율로 제거하였다고 보고되었다[28].

3. 결과 및 고찰

3.1. e-ASM 모델 생물학적 분해 메커니즘 보정 결과

e-ASM 모델을 이용하여 구현된 Digital Twin의 실증화를 위하여 MRS 기반의 모델 보정을 수행하였다. 먼저 민감도 분석을 통해 첨단 전자산업 제조공정에서 발생한 난분해성 폐수의 분해 메커니즘에 민감한 영향을 미치는 파라미터를 구하였다. 분해와 연관된 42개의 동력학적 매개변수 중 7개의 매개변수를 선정하여 Figure 5(a)에 나타내었다. 여기서 μ_{TMAH} , μ_{TAO} , μ_{DMSO} , μ_{IPA} 는 각각 TMAH, TMA, DMSO, IPA를 섭취하는 분해미생물의 성장속도를, K_{TAO} , K_{DMSO} 는 호기성 TMAH 분해 미생물과 DMSO 분해미생물의 반포화상수를, Y_{IPA} 는 IPA 분해미생물의 yield 값을 의미한다.

이를 기반으로 MRS를 이용하여 e-ASM을 보정하였다. Figure 5(b)는 e-ASM 모델의 보정을 위하여 추정된 반응 표면을 나타낸다. 만족도 함수는 질산성 오염물질(NO₃), TMAH, 암모니아성 질소(NH₄)의 실제 측정값과 모델의 정합성 간의 오차를 바탕으로 구성하였으며, MRS 기반 e-ASM 모델 보정 결과 각 오염물질의 오차를 최소화하여 만족도 함수의 값이 1에 가까운 0.998로 나타났다. Table 3에는 MRS 통해 보정된 Lab-scale 및 Pilot-scale 공정에 대한 e-ASM 모델의 동력학적 파라미터를 나타내었다.

3.1.1. e-ASM 모델 정합성 평가: Lab-scale 반응기

e-ASM의 Lab-scale 보정은 난분해성 물질인 TMAH, DMSO, IPA의 단일폐수 실험 측정데이터에 대하여 수행되었다. Figure 6은 Lab-scale반응기에서 실제 실험 데이터 결과와 e-ASM 보정 모델의 시뮬레이션 결과를 비교한 그래프를 나타낸다. 각 난분해성 물질의 Lab-scale 실험값과 e-ASM 시뮬레이션 값을 비교해볼 때, Lab-scale 보정 결과 e-ASM 모델은 각 난분해성 물질에 대하여 Q²는 95% 이상, SEP는 21.2 이하로 높은 정합성을 보였다. 따라서 본 연구에서 제시한 e-ASM은 높은 정합성으로 TMAH, DMSO, IPA의 분해 메커니즘을 모사할 수 있으며, 이를 통해 실제 첨단 전자산업 폐수처리시설의 Digital Twin를 구현할 수 있다.

TMAH는 호기성 조건과 혐기성 조건에서 생물학적으로 분해되며, Figure 6(a)는 TMAH에 대한 혐기성 분해 메커니즘의 모델링 결과를 나타낸다. e-ASM모델의 보정으로 인하여 TMAH 분해 미생물의 최대성장속도(Maximum specific growth rate)인 μ_{TMAH} 의 값을 기존 값의 2배 증가시켜 4 d⁻¹로 설정하였고, TMAH의 분해 속도에 대한 오차율을 14%에서 2.96%로 감소시켰다. 이에 혐기성 조건에서의 TMAH의 분해 및 TMA 생성은 27 hr 이후에 완전 분해됨을 알 수 있다. TMAH가 분해되어 발생하는 TMA의 경우, TMA 분해미생물의 μ_{TMA} 를 2 d⁻¹에서 3.2 d⁻¹로 보정하여, TMA의 최대 농도에 대한 오차율을 약 10% 이내로 감소시켰다. 또한 DMA와 MMA의 분해미생물의 최대 성장속도인 μ_{DMA} 는 1.2배, 그리고 μ_{MMA} 는 0.1배 감소시켜, 전체적인 TMAH의 분해 메커니즘에 대한 정합성이 Lab-scale 측정 데이터와 99% 일치하였다.

Figure 6(a)와 같이 Lab-scale 보정 결과로 TMAH의 분해가 시작되고 중간 생성물인 TMA, DMA, MMA의 농도는 2시간 이후부터 생성되며 TMA, MMA, MeOH (methanol), DMA 순으로 관측되었으며, 또한 27시간 후에는 TMAH와 모든 중간물질들이 완전히 분해됨을 알 수 있었다. 보정 결과, Table 3과 같이 μ_{TMAH} 는 중간 생성물질들의 분해미생물들의 최대성장속도에 비해 약 2배 이상 크기 때문에 가장 빠르게 분해 되어 TMA를 생성한다. TMA는 분해되어 DMA를 생성하고, 반포화상수(Half-saturation coefficient) K_{DMA} 가 0.025 gCOD/m³으로 K_{TMA} 에 비해 약 50% 작아 DMA는 생성과 동시에 MMA로 빠르게 분해된다. 그러나 μ_{MMA} 는 1.04 d⁻¹로 μ_{DMA} 에 비해 약 3배 작은 반면, K_{MMA} 는 0.25 gCOD/m³으로 K_{DMA} 보다 6배 크기 때문에 MMA의 분해는 다른 중간물질 들에 비해 상대적으로 느리게 진행된다. 이로 인해 DMA 분해를 통해 생성된 MMA는 축적되고, 생성된 MMA가 천천히 분해됨에 따라 메탄올의 생성 속도 역시 지연된다. 따라서 혐기성 조건에서 TMAH가 분해되어 최종적으로 NH₃와 CH₄을 생성하는 반응은 가장 반응이 느린 MMA 분해과정에 의해 속도가 결정되며 이에 MMA의 분해 과정이 TMAH의 혐기성 분해의 속도 제한 단계 (Rate-limiting step)인 것으로 사료된다.

TMAH의 호기성 분해에 대한 Lab-scale 보정 결과는 Figure 6(b)와 같다. TMAH 호기성 분해 과정의 e-ASM 모델 보정 결과, Lab-scale 실험 결과와 같이 21시간 이후 99% 이상의 TMAH가 분해되는 것으로 확인할 수 있었다. TMAH의 호기성 분해와 혐기성 분해 과정을 비교하면, 호기성 조건에서 TMAH 분해미생물의 최대성장속도는 0.987 d⁻¹으로 혐기성 조건에서의 분해미생물 성장 속도에 비하여 약 4배 느리며, 호기성 분해 시 필요한 기질의 반포화 상수는 800 gCOD/m³으로 혐기성 분해의 약 53배 크다. 이는 TMAH 분해가 혐기성 조건보다 호기성 조건에서 느리게 진행되는 것을 의미하며, 실제 첨단 전자산업 처리시설에서 효율적인 TMAH 처리를 위하여 혐기성 조건의 운전 비중을 높일 필요성을 시사한다.

Figure 6(c)는 호기성 조건에서 e-ASM 모델 보정된 IPA의 생물학적 분해 결과를 나타낸다. IPA 분해와 관련한 μ_{IPA} , K_{IPA} , Y_{IPA} 가 민감도 분석을 통해 보정대상 파라미터로 선정되었으며, MRS를

이용하여 각각 Table 3와 같이 4.449 d^{-1} , 354 gCOD m^{-3} , 0.22 g gIPA^{-1} 로 선행연구들에서 제시한 파라미터 범위를 충족하며 보정되었다. 이에 e-ASM모델은 IPA 단일폐수의 Lab-scale 실험결과와 동일하게 IPA 분해과정을 97.4%의 높은 정합성으로 모사하였다. Figure 6(c)는 IPA의 각 유입농도 200 mg L^{-1} , 300 mg L^{-1} , 400 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} , 600 mg L^{-1} , 700 mg L^{-1} 에 따라 분해과정 그래프를 도시하였다. 저농도인 200 mg L^{-1} , 300 mg L^{-1} , 400 mg L^{-1} 에서는 24hr 이내에 모두 완전히 분해되어 빠른 분해 속도를

보였다. $500\text{-}700 \text{ mg L}^{-1}$ 의 IPA 농도 범위에서는 각각 14 h, 16 h, 18 h에서 8%, 23.3%, 34.3%의 저감 효율을 나타냈으며, 해당 시점에서 농도 구배는 700 mg L^{-1} , 600 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} 순으로 가파른 것으로 나타났다. 이는 IPA분해 미생물의 성장속도가 빠르며 IPA의 분해 속도는 유입되는 IPA의 농도에 의존하는 것을 시사한다.

DMSO의 Bardenpho 공정에서 생물학적 분해 과정에 대한 결과 그래프를 Figure 6(d)에 나타내었다. DMSO의 분해과정

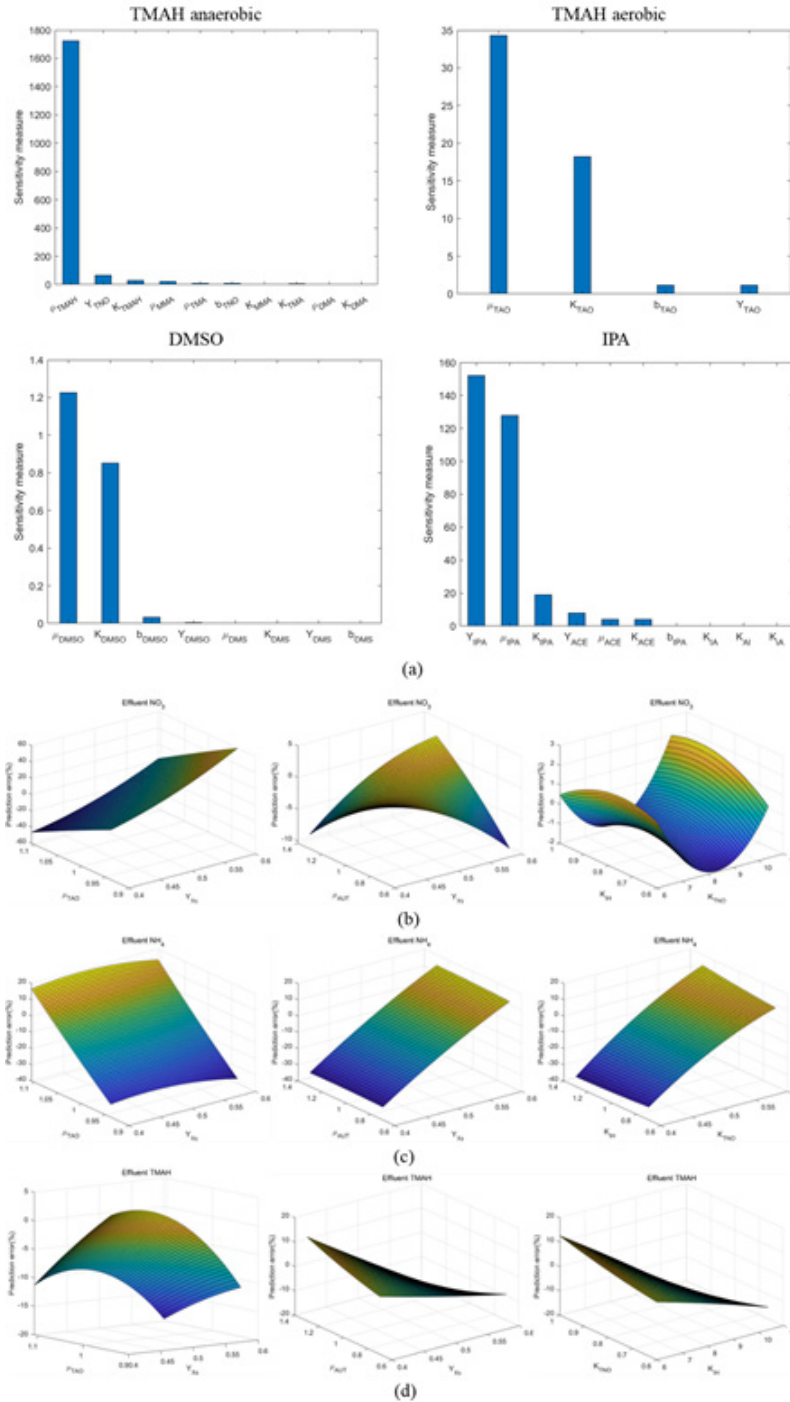


Figure 5. (a) Identification of key kinetic parameters in e-ASM for model compatibility using sensitivity analysis, and response surfaces for model calibration of e-ASM targeted to (b) NO₃,(c)NH₄,and(d)TMAH from Pilot-scale process.

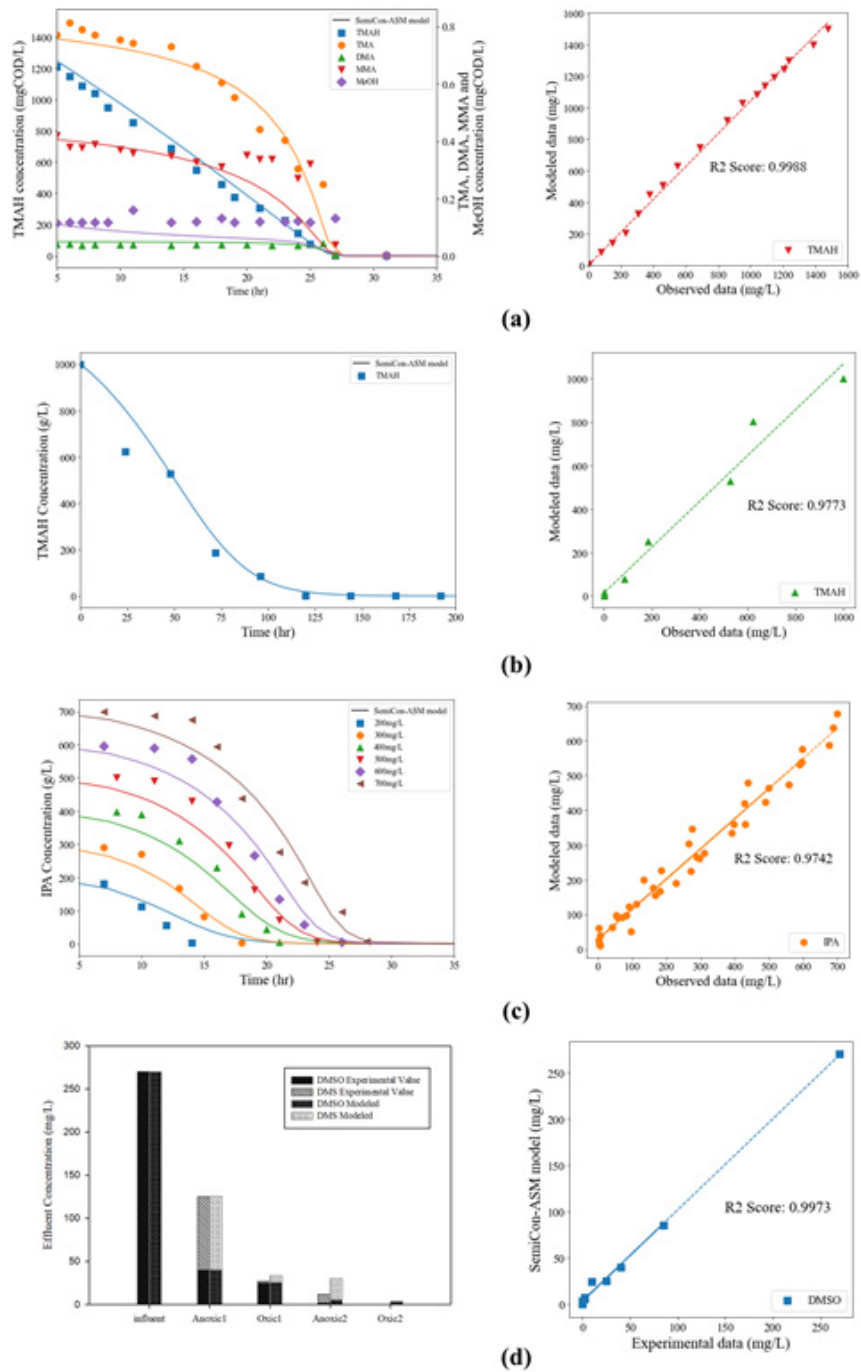


Figure 6. Comparison of experimental results and calibrated e-ASM in Lab-scale processes: (a) anaerobic TMAH, (b) aerobic TMAH, (c) IPA, (d) DMSO.

은 혐기성 조건에서 DMSO가 DMS로 분해되며, 호기성 조건에서는 DMS가 최종분해물질인 황산으로 빠르게 분해된다. DMSO와 DMS분해미생물의 최대 성장속도는 0.3 d^{-1} 차이로 비슷하지만, K_{DMSO} 의 값이 K_{DMS} 에 비해 약 19배 크며, 분해미생물의 성장에 영향을 미치는 수율(Biomass yield) 파라미터 역시 Y_{DMS} 가 Y_{DMSO} 보다 약 0.07 g COD^{-1} 크기 때문에 호기성 조건에서 DMS가 혐기성 조건에서 DMSO보다 빠르게 분해된다. 따라서 DMSO의 생물학적 분해과정은 혐기성 조건에서 상대적으로 분해 속도가 느린 DMSO의 분해에 의해 결정된다.

3.1.2. e-ASM 모델 정합성 평가: Pilot-scale 반응기

e-ASM의 Pilot-scale 보정은 난분해성 물질과 일반적인 유기물질이 포함된 혼합폐수의 처리 실험 데이터를 기반으로 수행하였다. Pilot-scale 실험을 기반으로 e-ASM 모델을 보정한 결과는 Table 3에 나타냈으며, Figure 7(a)에는 Pilot-scale 실험에서의 유출수 측정 데이터와 MRS를 이용하여 보정한 e-ASM의 시뮬레이션 결과를 비교하여 e-ASM 모델의 정합성을 나타내었다. e-ASM 모델을 이용하여 Pilot-scale을 모사한 결과, 유출수 측정항목 중 COD를 93.5%, TKN를 87.4%, $\text{NH}_4\text{-N}$ 를 91.5%

Table 3. Model calibration of e-ASM in Lab-scale and Pilot-scale processes

Parameters	Symbol	e-ASM		
		Range	Calibrated value	
			Lab-scale	Pilot-scale
Maximum growth rate (d-1)	μ_{TMAH}	2 - 5.04	4	5.04
	μ_{TMA}	2	3.2	3.2
	μ_{DMA}	2.5	3	3
	μ_{MMA}	1.4	1.04	1.04
	μ_{TAO}	0.924 - 1.1016	0.984	1.1064
	μ_{DMSO}	1.3-45	10.7647	45
	μ_{DMS}	2.376-2.64	2.376	2.376
	μ_{IPA}	0.0227-0.337	4.4496	4.4496
	μ_{ACE}	9.59	9.59	9.59
Half saturation coefficient (gCOD m-3)	K_{TMAH}	15	15	15
	K_{TMA}	0.06	0.06	0.06
	K_{DMA}	0.025	0.025	0.025
	K_{MMA}	0.15	0.15	0.15
	K_{TAO}	8.2 - 800	800	8.2
	K_{DMSO}	10-190	190	190
	K_{DMS}	10	10	10
	K_{IPA}	241.6-733	354	354
	K_{ACE}	94.8	94.8	94.8
Decay rate (d-1)	b_{TNO}	0.017	0.017	0.00017
	b_{TAO}	0.017	0.017	0.017
	b_{DMSO}	0.017	0.017	0.017
	b_{DMS}	0.017	0.017	0.017
	b_{IPA}	0.016	0.016	0.016
Biomass yield (g g-1)	Y_{TNO}	0.065	0.065	0.065
	Y_{TAO}	0.34	0.34	0.54
	Y_{DMSO}	0.08	0.15	0.15
	Y_{DMS}	0.1	0.22	0.22
	Y_{IPA}	0.29	0.22	0.22
	Y_{ACE}	0.4	0.4	0.4

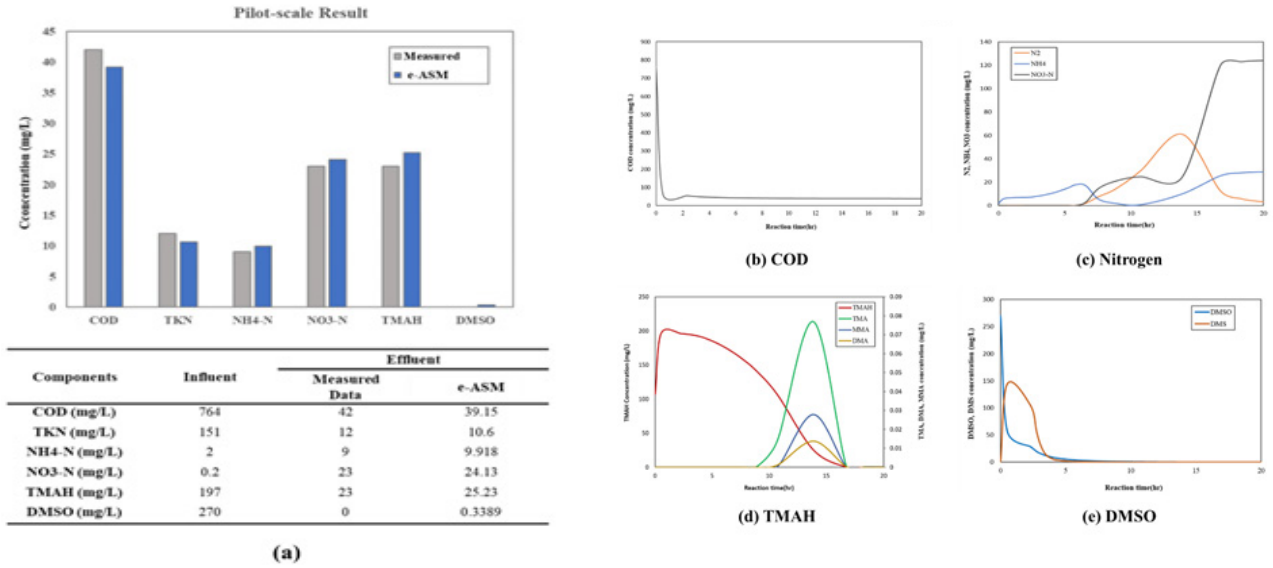
의 정합성으로 예측하였다. 난분해성 유기물질의 경우, TMAH는 실제 Pilot-scale 공정에서 23 mg L⁻¹로 배출되었고, e-ASM 모델은 유출수 내 TMAH 농도를 27.68 mgL⁻¹로 예측하여 약 4.5 mgL⁻¹의 오차로 높은 정합성을 보였다. DMSO는 Pilot-scale 공정에서 대부분이 제거되어 검출한계에 의해 검출되지 않았고 이와 유사하게 e-ASM 모델에서도 유입되는 DMSO의 99% 이상이 분해되고 0.3 mgL⁻¹만 유출수로 배출되는 것으로 모사되었다. 따라서 혼합폐수의 Pilot-scale 기반 최종 e-ASM 모델은 실제 첨단 전자산업 혼합폐수의 처리 특성을 높은 정합성으로 모사할 수 있음을 시사한다.

Figure 7(b), (c), (d), (e)는 e-ASM 모델을 통하여 구현된 Pilot-scale 공정의 Digital Twin에서 반응 시간인 HRT 별로 COD, 질소계열 오염물질, TMAH, DMSO의 오염물질 농도를 도시한 결과이다. Figure 7(b)와 같이 유기물질인 COD의 경우

HRT를 2 h 이상으로 운전할 경우 안정적으로 대부분의 COD가 분해되는 것을 확인할 수 있다. 질소계열 오염물질의 경우 Figure 7(c)와 같이 10 h 근방에서 유입되는 암모니아가 분해되어 질산염 또는 질소가스 형태로 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Figure 7(d)와 같이 TMAH가 최종 생성물인 암모니아로 분해되어 공정 내 암모니아 농도가 증가하게 되며 이에 따라 TMAH가 완전히 분해되는 16시간 이후 유출수 내 질산염과 암모니아 농도가 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다. 이는 해당 HRT에서 COD는 대부분이 분해되어 유기탄소원이 부족하고 이에 탈질화가 발생하지 않은 것으로 안정적인 TMAH 처리를 위해서는 유입수 조건에 맞는 HRT 운전과 외부탄소원(Extra carbon, EC) 주입이 필요할 것으로 사료된다. Figure 7(e)와 같이 DMSO의 경우 약 5 h에서 완전히 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 본 연구를 통해 개발된 e-ASM은 측정데이터를 통해 모델을 보정하며, 대상 공정의 Digital Twin를 높은 정합성으로 구현할 수 있으며, 이를 기반으로 기존의 측정 데이터로는 알 수 없는 공정의 동특성을 파악하여 운전효율 개선 등에 활용될 수 있다.

또한 e-ASM을 이용하여 대상공정 전반에 걸친 첨단 전자산업 유기폐수의 분해과정을 오염물질 및 미생물에 따라 이해할 수 있는데, Figure 8은 Pilot-scale 공정에서 발생한 유기폐수의 분해과정을 Sankey diagram을 통해 표현하였다. Figure 8처럼 유기폐수의 COD 성분에는 미생물에 의하여 분해가 가능한 COD와 비분해성 COD가 있으며 비분해성 COD 중 S_i는 유입되는 농도와 동일하게 유출되며 X_i는 반응조 내에 축적되어 슬러지의 형태로 배출된다. 생분해성 COD에는 S_A(생분해가능한 발효성 기질), S_F(휘발성 지방산)와 입자성 물질인 X_S(느린 생분해성 기질)가 포함되어 있다. X_S는 유기폐수 COD 중 높은 비율로 유입되나 가수분해된 후 S_A 또는 S_F 전환된다. S_F는 S_A로부터 발생될 뿐만 아니라 IPA의 중간물질인 아세톤으로부터 발생하기 때문에 생물학적 분해 과정에서 증가하게 되지만 S_A와 S_F 모두 탄소고리가 짧아 X_{HET}(중속영양미생물)에 의해 쉽게 분해되어, 결과적으로 유기물질의 95% 이상이 분해되는 것을 확인할 수 있다.

S_F 일부분은 TMAH 분해과정에서 TMAH 분해미생물인 X_{TNO}에 의해 섭취되어 제거된다. 분해되는 TMAH는 암모니아를 생성하여 총 질소(TN)를 증가시킨다. TN은 TMAH를 비롯하여, 유기질소와 암모니아성 질소, 질산성 질소를 포함한다. 질소 성분 중 유기질소는 X_{HET}에 의해 암모니아성 질소(S_{NH})로 전환된다. 암모니아성 질소는 X_{AUT}(독립영양미생물)에 의해 분해되지만, 그 과정에서 필요한 DO를 X_{HET}, X_{TAO}, X_{DMS}, X_{IPA} 또한 필요로 하기 때문에 미생물 간 경쟁(competition)이 심하며 혼합유기폐수 내에 존재하는 TMAH와 DMS는 독립영양미생물에 독성 작용을 미쳐 질산화 과정의 저해(Inhibition) 현상이 발생한다. 또한, COD는 짧은 시간 내에 95% 이상 분해되므로 탄소원이 부족하여 질소 저감 효율이 감소하게 된다. 따라서 암모니아성 질소의 분해가 어려워 암모니아 제거 효율이 낮다. 총 인(TP)은 X_{PAO}가 혐기성 조건에서 인을 방출하고 호기성 조건에서 방출한 인을 과잉으로 섭취하는 luxury



uptake of P 과정에 의해 제거되는 것을 Sankey diagram을 통하여 확인할 수 있었으며, e-ASM을 통해 총인의 제거 과정을 모사할 수 있었다.

TMAH의 경우, 호기성 TMAH 분해미생물인 X_{TAO} 의 최대비성장속도가 혐기성 TMAH 분해미생물인 X_{TNO} 에 비해 2.5배 크지만 혐기성 조건에서 TMAH의 최대비분해속도가 호기성 조건 대비 5.04배 크기 때문에 혐기성 조건에서 TMAH가 더 많이 분해되며 이에 X_{TNO} 가 X_{TAO} 보다 우세한 것을 확인할 수 있다. TMAH 분해과정에서 대부분이 최종생성물질인 암모니아성 질소로 전환되고 중간생성물질인 TMA, DMA, MMA는 미

량의 농도로 존재하며 최종적으로 84%의 TMAH 제거효율을 보였다. DMSO는 X_{DMSO} 와 X_{DMS} 에 의해 분해되며, DMS는 X_{AUT} 에 대한 저해인자로 작용하는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 DMSO는 빠르게 분해되어 99%의 높은 제거 효율을 보였으며 중간물질인 DMS는 유출수에서 DMSO보다 8배 ~ 10 배가량 더 적은 양으로 배출된다. IPA의 경우 X_{IPA} 에 의해 95%의 제거 효율을 보이며 IPA 분해 과정에서 생성되는 Acetone으로 인해 S_f 성분으로서 COD가 되므로 XH에 의해 추가적으로 분해되거나 유출수 내 COD 농도에서 증가시켰다.

이처럼 e-ASM 모델은 모델 보정을 통하여 대상 첨단 전자

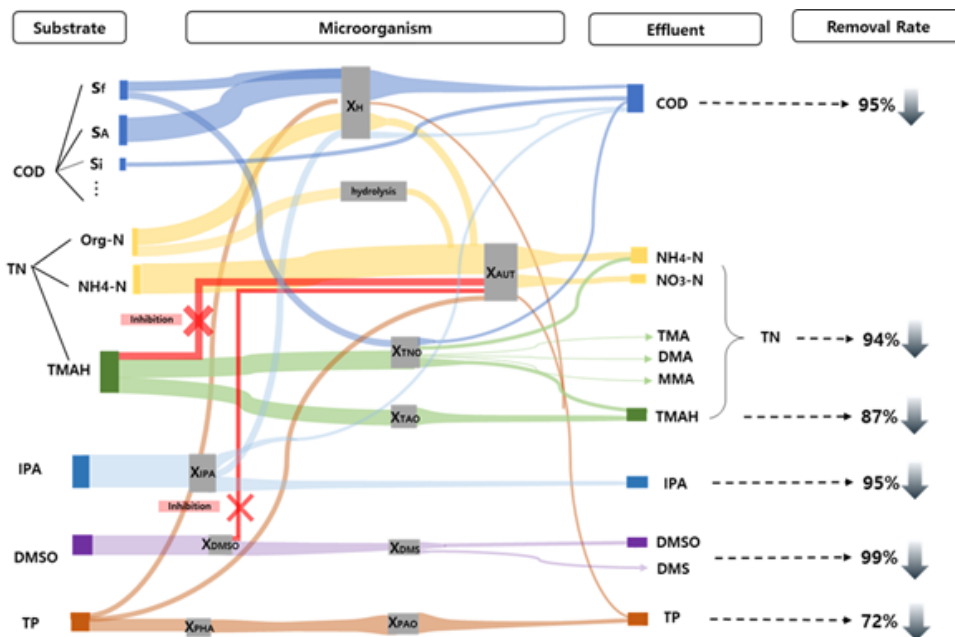


Figure 8. Sankey Diagram using the calibrated e-ASM for removal mechanism pathways of high-tech electronics industrial wastewater in Pilot-scale process.

산업 폐수처리시설에서 실험적으로 수행하기 어려운 첨단 전자산업 폐수의 구성성분과 운전조건에 따른 미생물의 분해작용을 CPS에서 분석할 수 있다. e-ASM 모델은 실험을 통해 측정된 데이터와 높은 정합성을 가지므로 첨단 전자산업 폐수처리시설의 운전 조건 및 유입 조성 변화에 대한 즉각적인 공정 운전 결과를 확인하여, 실험 대비 시간과 비용적 측면에서 비용과 편익을 크게 절감할 수 있다. 또한 e-ASM 모델은 첨단 전자산업 폐수에 포함되어 있는 다양한 오염물질 각각에 대한 생물학적 메커니즘을 고려할 수 있으므로, 반응조 내의 미생물의 농도를 실시간으로 확인할 수 있어 기질 경쟁 및 저해 요인과 같은 복잡한 생물학적 반응 구성의 영향을 평가할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 e-ASM 모델을 이용하여 다양한 첨단 전자산업 폐수처리시설의 공법과 운전 조건을 Digital Twin으로 구현할 수 있으며, 이를 실제 첨단 전자산업 폐수 시설에 적용할 경우 첨단 전자산업 폐수의 조성 과 오염 부하에 따른 생물학적 메커니즘 작용을 파악하여 효율적인 공정 운전이 가능할 것으로 판단된다.

3.2. 4가지 공정별 제거 효율 및 공법 비교: 폐수성상 변화 및 TMAH제거율

Figure 9(a), (b)는 선정된 4가지 공정의 첨단 전자산업 폐수 성상 조건 중 중요 인자인 C/N ratio 변화에 따른 제거 효율의 민감도분석을 비교한 결과이다. C/N ratio는 1~6 사이에서 1씩 변화시켰으며, 첨단 전자산업에서 발생한 유기폐수 처리는 고농도 질소의 제거가 중요하므로 공법들 간의 총 질소, 암모니아성 질소에 대한 제거효율을 비교, 분석하였다. Figure 9(a)는 C/N ratio에 따른 암모니아 처리 효율의 민감도 분석을 나타내는데, C/N ratio 1~4에서는 Bardenpho-MBR, MLE-MBR, A2/O, MLE 순으로 높은 암모니아성 질소 제거 효율을 보였으며, C/N ratio가 5 이상일 때 모든 공정에서 대부분의 암모니아성 질소가 제거되었다. 이와 유사하게 Figure 9(b)와 같이 C/N ratio 변화에 따른 총 질소 제거 효율 민감도 분석 결과에서도, 1~5 사이의 C/N ratio에서 공정별 총 질소 제거 효율은 Bardenpho-MBR, MLE-MBR, A2/O, MLE 순으로 높았다.

MLE는 무산소 반응조와 호기성 반응조로 구성된 공법이며 A2/O는 MLE에 혐기성 반응조가 추가된 생물학적 처리 공정이다. Figure 9(a)에서는 혐기성 조건에서 암모니아 제거 효과로 인해 제거 효율 차이가 존재하지만, 총 질소 제거 효율의 차이는 Figure 9(b)와 같이 미비한데, 이는 낮은 C/N ratio에서 탈질화를 위한 탄소원이 부족하여 A2/O의 혐기성 반응조에서 탈질화 반응이 발생하지 않은 것으로 사료된다. 혐기성조가 없는 MLE-MBR 공법은 MLE 보다 개선된 총 질소 제거 효율을 나타냈으며, 이를 통해 낮은 C/N ratio에서는 MBR공법을 추가하여 유기폐수의 제거 효율을 증가시킬 수 있는 것으로 판단된다. 더 나아가 Bardenpho-MBR 공정은 4단계 Bardenpho 공정의 구조적 특성으로 인하여 첫 번째 호기성 반응조에서 고농도 암모니아성 질소를 질산화하고 무산소 반응조에서 탈질화 반응이 발생해 질소를 제거하며 이후 두 번째 호기성 반응조에서 폭기로 인해 질소 가스를 제거하고 남은 잔류 질소를 두 번째

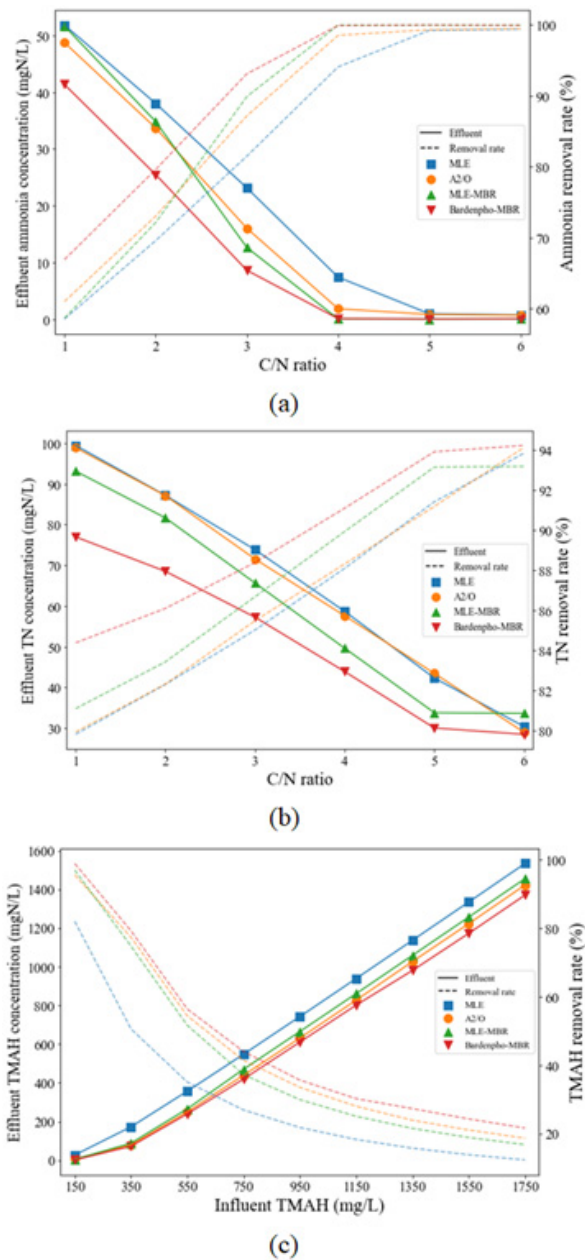


Figure 9. Sensitivity analysis of removal efficiency for (a) effluent ammonia and (b) TN across the varying C/N ratios in influent, and (c) TMAH in effluent across varying TMAH concentration in influent.

무산소 반응조 슬러지에서 암모니아를 용출시켜 마지막 호기성 반응조와 MBR에서 질산화 과정을 통해 제거한다. 이에 Bardenpho-MBR에서 질소 제거 효율이 가장 높으며, COD 제거 효율도 C/N ratio 변화에 상관없이 94% 이상으로 유지되었다. 그러므로, 다양한 유입수 조건하에서도 안정적인, 높은 제거 효율을 보이는 첨단 전자산업 폐수 특화 최적의 공법은 Bardenpho-MBR임을 알 수 있다.

Figure 9(c)는 선정된 4가지 대표 공정들의 유입 TMAH 농도에 따른 TMAH 제거 효율의 민감도 분석 결과이다. 유입수 TMAH의 농도와 상관없이 Bardenpho-MBR, A2/O, MLE-MBR, MLE 순으로 높은 TMAH 제거 효율을 보였다. 이전의 공정 별

총 질소와 암모니아성 질소 제거 효율의 결과와 다르게 TMAH 제거 효율은 A2O공정이 MLE-MBR 보다 높았다. 이는 TMAH의 분해가 호기성 조건보다 혐기성 조건에서 더 활발하게 일어나므로 A2O의 혐기성 반응조에서 TMAH가 분해되어 A2O공정의 TMAH 제거 효율이 MLE-MBR 보다 높은 것으로 사료된다. 이와 같은 민감도 분석 결과를 통해 첨단 전자산업 폐수의 난분해성 물질 제거를 위한 최적의 공법은 Bardenpho-MBR임을 알 수 있다. 하지만 모든 공정에 대하여 유입수 TMAH 농도가 350 mg L^{-1} 이하로 유입될 때는 80% 이상의 처리효율을 보이지만 500 mg L^{-1} 이상의 고농도 TMAH가 유입될 때는 60% 미만으로 떨어지며 최대 20% 수준까지 효율이 감소하므로 이를 방지하기 위해 첨단 전자산업 폐수 처리시설 내 각 반응조의 부피 증가를 통한 수리학적 체류시간 증가로 난분해성 물질의 제거 효율을 최대화해야 한다.

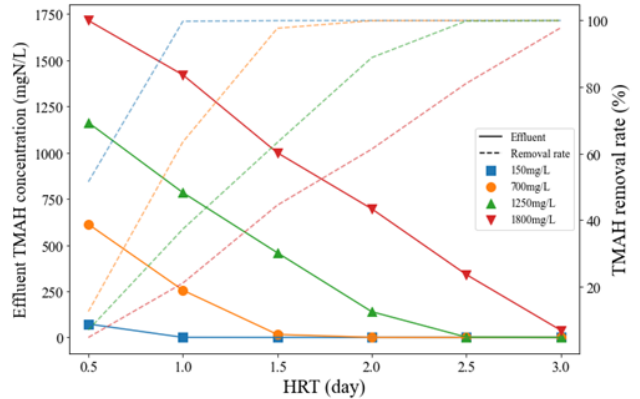
3.3. Bardenpho-MBR 공정 TMAH/TN 유출수 예측: HRT와 외부탄소원

첨단 전자산업 폐수의 질소 및 난분해성 물질 제거 최적 공법으로 선정된 Bardenpho-MBR 공정에 대해 유입되는 혼합유기폐수의 TMAH 농도 및 수리학적 체류시간 변화에 따른 TMAH 제거 효율 변화 민감도 분석과 외부탄소원 주입량 변화에 따른 질소 및 TMAH 농도 변화 민감도 분석 결과를 Figure 10에 나타내었다. Figure 10(a)는 유입 TMAH 농도 변동 및 수리학적 체류시간 변화에 따른 TMAH 제거 효율 변화 민감도 분석 결과를 나타낸다. Figure 10(a)를 통해 반도체 폐수의 난분해성 물질인 TMAH의 제거효율은 수리학적 체류시간에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 따라서 고농도의 TMAH를 제거하기 위해 반응조 부피를 크게 하여 수리학적 체류시간을 증가시켜야 한다. e-ASM 기반의 Bardenpho-MBR 공정을 모사한 결과, 수리학적 체류시간이 3일 이상일 때 유입 TMAH 농도 1800 mg L^{-1} 를 98% 이상 제거할 수 있음을 확인하였다.

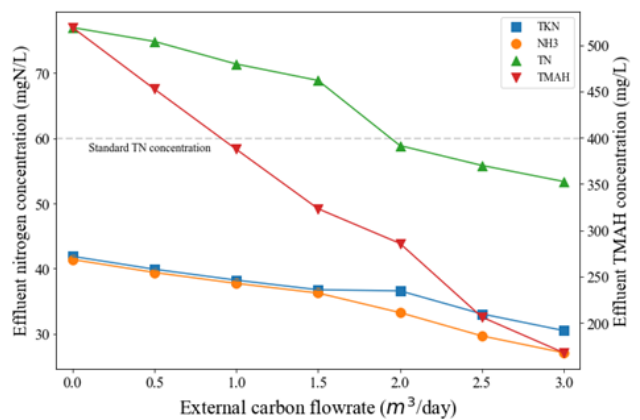
Figure 10(b)는 C/N ratio가 1인 유기폐수 조건에 대하여 외부 탄소원 주입량 변화에 따른 총 질소와 TMAH의 제거 효율을 민감도 분석한 결과이다. 민감도 분석 결과, 외부 탄소원 주입량이 증가할 때 유출수의 질소 농도가 낮아지는 것을 확인하였다. Bardenpho-MBR 공정에서는 유입수 C/N ratio가 1일 때 외부탄소원으로 매탄올을 $2 \text{ m}^3/\text{day}$ 주입하여야 환경부가 제정한 TN 방류수 수질 기준인 60 mg/L 를 만족시킬 수 있으며, 이때 TMAH 분해 미생물의 성장이 증가해 TMAH 제거 효율이 약 24% 증가함을 확인하였다. 따라서, 고농도의 질소를 포함하는 첨단 전자산업 폐수를 처리한 유출수의 수질을 유지하기 위해서는 탈질화 반응을 위해 외부탄소원을 주입해야 하는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 e-ASM 기반의 Digital Twin를 실제 첨단 전자산업 제조시설에 적용하기 위한 공정 특화 모델링부터 유입수 성상



(a)



(b)

Figure 10. Sensitivity analysis for effluent quality of (a) TMAH across the HRT and (b) TN and TMAH across the extra carbon flowrate in Bardenpho-MBR.

별 공법 및 운전조건 선정까지의 첨단 전자산업 폐수처리장의 디지털전환 가이드라인을 제시하였다. 민감도 분석과 다중반응 표면분석법을 활용해 실제 첨단 전자산업 폐수처리시설에서 측정된 데이터를 이용하여, 대상 공정의 Digital Twin를 높은 정합성으로 구현할 수 있으며, Lab-scale 및 Pilot-scale 단위의 공정을 대상으로 Q^2 기준 95% 이상의 높은 정합성을 보였다. 이를 통해 기존의 실험 방법으로는 불가능한 첨단 전자산업 폐수에 따른 미생물의 기질 경쟁 및 저해 요인과 같은 복잡한 생물학적 반응을 평가하고 첨단 전자산업 폐수처리시설의 운전효율 개선에 활용될 수 있다. 또한, e-ASM을 통해 구현한 CPS에서 첨단 전자산업 폐수 성상 조건에 따른 최적의 공법 선정과 HRT, 외부탄소원 주입량 등 최적의 운전조건을 탐색하여, 첨단 전자산업 폐수 처리를 위한 최적 공법으로 Bardenpho-MBR의 유출수의 수질을 유지하기 위해서는 탈질화 반응을 위해 외부탄소원을 주입해야 하는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 개발한 e-ASM은 반도체 및 디스플레이 등 첨단 전자산업 제조시설별, 유입폐수별, 유입폐수 성상별로 특화 모델 개발하여 처리효율예측, 유입수별 운영 최적화, 최적 공법 선정 등에 다양하게 적용될 수 있다. 더 나아가서 e-ASM 기반 Water Digital Twin을 구축하여 첨단 전자산업 용

수 생산-공급-공정-처리-재이용-배출에 이르는 전자 전 주기 Water balance 구축 및 Water Tracking platform으로 적용될 수 있다. 이러한 Water Digital Twin 플랫폼화를 통하여 첨단 전자 산업 용수 및 폐수관련 새로운 신기술 평가 및 로드맵 구축, Best Available Technology (BAT) 기반 통합환경관리 대응, 처리장 Water-AI 자율설계 및 자율 운전 적용 가능성을 확인할 수 있을 것으로 판단된다. 이는 Water System 내 인프라(원료-공급), 제조(공정, 장비, 설비, 물질), 배출, 환경-안전까지 통합한 Electronics-NetZero Tracking 플랫폼으로도 연계하여 지속 가능한 반도체 및 디스플레이 등 대한민국 첨단 전자산업을 위해 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사

이 논문은 2021년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사를 드립니다 (No. 2021R1A2C2007838).

Reference

- Oh, S. E., Chae, H. B., and Choo, T. H., "Study for Application of Acetic Acid to Substitute Methanol on Semiconductor Wastewater Treatment Process, Using GPS-X," *J. of Korean Soc. Environ. Technol.*, **17**(3), 181-190 (2016).
- MICHELIS, I. D., RENZO, A. D., SARAULLO, M., and VEGLIO, F., "Kinetic Study of Aerobic Degradation of Tetramethylammonium Hydroxide (Tmah) Waste Produced in Electronic Industries," *DEStech Trans. Environ. Energy Earth Sci.*, 27-32 (2017).
- Wu, Y. J., Whang, L. M., Huang, S. J., Yang, Y. F., Lei, C. N., and Cheng, S. S., "Evaluation of performance and microbial ecology of sequencing batch reactor and membrane bioreactor treating thin-film transistor liquid crystal display wastewater," 1085-1094 (2008).
- T. Fukushima, L. M. Whang, P. C. Chen, D. W. Putri, M. Y. Chang, Y. J. Wu and Y. C. Lee., "Linking TFT-LCD wastewater treatment performance to microbial population abundance of Hyphomicrobium and Thiobacillus spp.," No. 141, 131-137 (2013).
- H. Cheng, C. Liu, Y. Lei, Y. Chiu, J. Mangalidan, C. Wu, Y. Wu and L. Whang, "Biological treatment of DMSO-containing wastewater from semiconductor industry under aerobic and methanogenic conditions," *Chemosphere*, **236**, 124291 (2019).
- Raghuvanshi, S., and Gupta, S., "Growth Kinetics of Acclimated Mixed Culture for Degradation of Isopropyl Alcohol (IPA)," *J. Biotechnol. Biomater.*, No. 13, 1-7 (2013).
- National Institute of Environmental Research, "Guidelines on Best Available Techniques for Environmental Pollution Prevention and Integrated Management in Semiconductor Manufacturing Industry," 177-261 (2020).
- Wu, Y. J., Irmayani, L., Setiyawan, A. A., and Whang, L. M., "Aerobic degradation of high tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and its impacts on nitrification and microbial community," *Chemosphere*, **258**, 1-7 (2020).
- M. R. Hockenbury and C. P. L. Grady, "Inhibition of nitrification: effects of selected organic compounds," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **49**(5), 768-777 (1977).
- Kang, C. K., "Technological consideration on the domestic production of high quality recycled semiconductor wastewater for industrial purpose," Ph.D. Dissertation, Youngnam university (2017).
- Weon, K. J., "A Study on the Pre-treatment of Biological Processes for High-concentration Semiconductor Cleaning Wastewater," Ph.D. Dissertation, Chungbuk National University, 55 (2018).
- Park, M. S., Yoo, C. K., "Convergence of 4th industrial technology and water industry," *J Korean Soc Environ Eng.*, **2** (2020).
- B. Liu, K. Yoshinaga, J. Wub, W. Chen, M. Terashima, R. Goel, D. Pangallo and H. Yasui., "Kinetic analysis of biological degradation for tetramethylammonium hydroxide (TMAH) in the anaerobic activated sludge system at ambient temperature," *Biochem. Eng. J.*, **114**, 42-49 (2016).
- Chen, T. K., Chen, J. N., Ni, C. H., Lin, G. T., and Chang, C. Y., "Application of a membrane bioreactor system for opto-electronic industrial wastewater treatment - A pilot study," *Water Sci. Technol.*, **48**(8), 195-202 (2003).
- Wu, Y. J., Whang, L. M., Huang, S. J., Yang, Y. F., Lei, C. N., and Cheng, S. S., "Evaluation of performance and microbial ecology of sequencing batch reactor and membrane bioreactor treating thin-film transistor liquid crystal display wastewater," *Water Sci. Technol.*, **58**(5), 1085-1093, (2008).
- Holmes E, Loo RL, Stamler J, Bictash M, Yap IKS, Chan Q, Ebbels T, De Iorio M, Brown IJ, Veselkov KA, Daviglus ML, Kesteloot H, Ueshima H, Zhao L, Nicholson JK, Elliott P. "Human metabolic phenotype diversity and its association with diet and blood pressure," *Nature* **453**, 396-400 (2008).
- Son, J. R., Lee, K. J., Kang, S., Kim, G., Yang, G. M., Mo, C. Y., Seo, Y., "Development of prediction Models for Nondestructive Measurement of Sugar Content in Sweet Persimmon," *J. of Biosystems Eng.*, **34**(3), 197-203 (2009).
- Lee, S. J., Yoo, C. K., Choi, S. K., Chun, H. D., and Lee, I. B., "Modeling of Eco-Industrial Park (EIP) through Material Flow Analysis (MFA)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(6), 579-587 (2006).
- Lee, G. H., Hwangbo, S. H., and Yoo, C. K., "Fate analysis and impact assessment for vehicle Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) emitted from metropolitan city using multimedia fugacity model," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(4), 479-495 (2018).
- Kwon, J. B., Lee, J. S., Lee, S. H., Jeon, C. H., and Kim, K. J., "Mutiresponse Optimization Through A New Desirability

- Function Considering Process Parameter Fluctuation,” *Journal of The Korean Operations Research and Management Science Society*, 39-44 (2004).
21. Jeong, I. J., “A Univariate Loss Function Approach to Multiple Response Surface Optimization: An Interactive Procedure-Based Weight Determination,” *Knowledge Management Review (KMR)*, **21**(1), 27-40, (2020).
 22. Kim M. H., and Yoo, C. K., “A systematic process optimization method for advanced environmental process,” *2008 Int. Conf. Control. Autom. Syst. ICCAS 2008*, 2604-2609 (2008).
 23. Kim, M. H., A. S. Rao, and Yoo, C. K., “Dual optimization strategy for n and p removal in a biological wastewater treatment plant,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(13), 6363-6371 (2009).
 24. Oh, T. S., Kim, M. J., Lim, J. J., Kim, Y. S., and Yoo, C. K. “Estimate and Environmental Assessment of Greenhouse Gas(GHG) Emissions and Sludge Emissions in Wastewater Treatment Processes for Climate Change,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(2), 187-194 (2011).
 25. Phan, H. V., Hai, F. I., Ren, Zhang., Kang, Jinguo., Price, W. E., and Nghiem, L. D. “Bacterial community dynamics in an anoxic-aerobic membrane bioreactor-Impact on Nutrient and Trace Organic Contaminant Removal,” *Fac. Eng. Inf. Sci. - Pap. Part A. 4972.*, 1-5 (2016).
 26. Fu, Z., Yang, F., An, Y. and Xue, Y. “Simultaneous nitrification and denitrification coupled with phosphorus removal in a modified anoxic / oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR),” *Biochem. Eng. J.*, **43**, 191-196 (2009)
 27. Lee, H. S., Kim, K. I., Heo, J., Kim, K. J., Kim, J. S., Lee, J. J., and Jung, I. H., “The Pilot Study Of Semiconductor Industrial Wastewater Treatment Using Membrane Bioreactor,” *J.KSWW & J. Korean Soc. Water Environ.*, 1-2 (2009).
 28. Whang, L. M., Wu, Y. J., Lee, Y. C., Chen, H. W., Fukushima, T., Chang, M. Y., Cheng, S. S., Hsu, S. F., Chang, C. H., Shen, W., Huang, C. K., Fu, R., and Chang, B., “Nitrification performance and microbial ecology of nitrifying bacteria in a full-scale membrane bioreactor treating TFT-LCD wastewater,” *Bioresour. Technol.*, **122**, 70-77 (2012).