

# 가축분뇨처리공정의 자동제어 인자 신뢰성 평가 및 적정 외부탄소원 공급량 지표 확립

박재인 · 라창식

강원대학교 동물생명과학대학

## Estimation of Reliability of Real-time Control Parameters for Animal Wastewater Treatment Process and Establishment of an Index for Supplemental Carbon Source Addition

Jae In Pak and ChangSix Ra

College of Animal Life Science, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

### ABSTRACT

Responses of real-time control parameters, such as ORP, DO and pH, to the conditions of biological animal wastewater treatment process were examined to evaluate the stability of real-time control using each parameter. Also an optimum index for supplemental carbon source addition based on  $\text{NO}_x\text{-N}$  level was determined under a consideration of denitrification rate by endogenous respiration of microorganism and residual organic matter in liquor. Experiment was performed with lab-scale sequencing batch reactor (SBR) and working volume of the process was 45L. The distinctive nitrogen break point (NBP) on ORP-and DO-time profiles, which mean the termination of nitrification, started disappearing with the maintenance of low  $\text{NH}_4\text{-N}$  loading rate. Also the NBP on ORP-and DO-time profiles was no longer observed when high  $\text{NO}_x\text{-N}$  was loaded into the reactor, and the sensitivity of ORP became dull with the increase of  $\text{NO}_x\text{-N}$  level. However, the distinctive NBP was constantly occurred on pH (mV)-time profile, maintaining unique profile patterns. This stable occurrence of NBP on pH (mV)-time profile was lasted even at very high  $\text{NO}_x\text{-N}:\text{NH}_4\text{-N}$  ratio (over 80:1) in reactor, and the specific point could be easily detected by tracking moving slope change (MSC) of the curve. Revelation of NBP on pH (mV)-time profile and recognition of the realtime control point using MSC were stable at a condition of over 300 mg/L  $\text{NO}_x\text{-N}$  level in reactor. The occurrence of distinctive NBP was persistent on pH(mV)-time profile even at a level of 10,000mg/L STOC (soluble total organic carbon) and the recognition of NBP was feasible by tracing MSC, but that point on ORP and DO-time profiles began to disappear with the increase of STOC level in reactor. The denitrification rate by endogenous respiration and residual organic matter was about 0.4 mg/L.hr., and it was found that 0.83 would be accepted as an index for supplemental carbon source addition when 0.1 of safety factor was applied.

**(Key words :** Nitrogen break point (NBP), ORP, pH (mV)-time profile, Sequencing batch reactor (SBR))

---

This study was funded by the ARPC(Agricultural R & D Promotion Center) in Korea

Corresponding author : ChangSix Ra, Division of Animal Resource Science, Kangwon National University, Chunchon, 200-701, Korea.

Tel : (033) 250-8618, Fax : (033) 251-7719, E-mail: changsix@kangwon.ac.kr

## I. 서 론

가축분뇨는 다양한 요인들에 의해 그 성상이 매우 가변적인 특성을 지니고 있어 고정적인 시간을 적용하는 전통적인 생물학적 처리방법을 이용할 경우 미처리 혹은 에너지 비용 낭비 등의 다양한 문제가 발생하게 된다(Ra 등, 1999). 따라서 가축분뇨와 같이 가변적인 폐수의 생물학적 처리를 위해서는 처리공정을 진단하고 제어할 인자의 적용이 매우 유용하다(Peng 등, 2006; Ra 등, 2000, 1999, 1998). 최근 10년 동안 자동제어 및 온라인 공정 모니터링과 관련하여 수행된 연구를 살펴보면 대부분이 ORP(Oxidation Reduction Potential), pH, DO(Dissolved Oxygen)를 모니터링 및 제어인자로 사용하고 있다. 반응조내에서의 오염물질과 각 인자의 변화유형을 추적하여 각 인자들을 이용한 real-time control strategies가 제시되기도 하였으며 실제 가축분뇨와 같이 가변적인 폐수를 대상으로 ORP 및 pH를 이용한 실시간 자동제어의 가능성과 유용성이 여러 연구자들에 의해 보고되었다(Marsili, 2006; Peng 등, 2006; Akin과 Ugurlu, 2005; Kim 등, 2004; Chen 등, 2002; Ra 등, 2000, 1999, 1998; Yu et al., 1997).

Peng 등(2006)은 A/O(anoxic-oxic) 공정을 이용한 연구에서 호기 및 무산소 zone에서 ORP 값과 질소의 상관관계가 매우 높아 질소원의 간접지시계로서 ORP의 사용이 가능하다고 보고한바 있으며 Ra 등(1998, 1999, 2000)과 Kim 등(2004)은 낮은 C/N비의 가변적 돈사폐수를 처리하는데 있어서 ORP와 pH를 자동제어인자로 사용함에 의해 처리시스템의 효율증진과 에너지 절감이 가능하였다고 보고한바 있다. 또한 돈사폐수를 처리하는 SBR 공정에서 ORP와 pH profile를 모니터링 하여 각 제어인자의 효율을 조사한 결과(Kishida 등, 2003), 외부탄소원의 미사용으로 인해 반응조내 nitrate 농도가 60 mg/L 정도로 축적되는 조건에서도 ORP와 pH profile상에서 질산화의 완료를 의미하는 제어점이 뚜렷하게 나타나는 것으로 보고된바 있다. ORP나 pH를 공정 모니터링이나 자동제어에 활용한 연구를 보면 대부분  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 질산

화가 완료되는 시점과  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 탈질완료시점이 ORP와 pH 커브에서 잘 나타나는 것으로 보고되고 있다(Zhang 등, 2006). Marsili-Libelli(2006)에 의하면 호기적 공정에서 pH profile의 발현은 주로 두 가지 유형으로 나타나는데 만약 미생물에 의한 인 섭취가 질산화 완료 전에 이루어지면 pH-time profile상에서 질산화 완료를 의미하는 NBP(Nitrogen Break Point)가 뚜렷하게 나타나지만 인 섭취완료 전에 질산화과정이 완료되는 경우에 있어서는 pH-time profile상에서 NBP를 발견하기 어렵다고 보고하고 있다. 반면 Yu et al.(1997)과 Ra 등(1999)의 연구 결과에서는 P-uptake에 관계없이 pH-time profile상에서  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 질산화 완료시점에 안정적으로 NBP가 발현하는 것으로 보고되고 있다. 또한 반응조 운전에 있어서 질소의 부하량과 aeration rate 혹은 OUR(oxygen uptake rate)의 균형이 맞지 않는 경우에 있어서의 DO, ORP 및 pH-time profile 변화분석 결과(김원용 등, 2004) 질소 부하량과 포기량 및 질산화 미생물의 산소소모율의 균형이 제대로 조절되지 못하는 경우 DO 및 ORP-time profile의 특이적인 변화 패턴을 이용한 호기공정의 자동제어는 신뢰하기 어려운 것으로 나타난 반면 pH-time profile을 이용한 자동제어는 신뢰할 수 있는 것으로 보고된바 있다.

ORP나 pH를 이용한 실시간 자동제어는 처리 공정내의 오염물질의 변화를 잘 반영하는 전형적인 ORP 혹은 pH-time profile을 이용하는 것으로서 우선적으로 안정적인 ORP와 pH 커브 발현과 noise의 제거가 매우 중요하다. 그러나 실시간 자동제어기술을 적용한 연구 중 종종 전형적으로 발현되던 ORP와 pH-time profile이 사라지거나 변형되는 경우가 발생하는데 이러한 요인에 의해 비록 ORP, DO, pH-time profile의 특이적인 패턴을 이용한 실시간 자동제어 기술이 생물학적 오염물질 제거공정(BNR, biological nutrient removal)에 적용되어 오고 있으나 성공사례가 많이 보고되고 있지는 못하다. 더욱이 가축분뇨처리공정에 있어서 폐수의 성상은 매우 가변적이고 이에 따라 폐수 유입 후 반응조내의 C, N의 수준과 성상이 크게 변

화할 수 있기 때문에 그리고 반응조내의 환경 변화에 따라 미생물의 활성이 변화하기 때문에 DO, ORP 및 pH를 제어인자로 이용한 자동제어를 위해서는 다양한 반응조 조건에서의 각 인자들의 time-profile 변화의 체계적인 연구가 필요하다.

생물학적 질소제거 메카니즘을 살펴보면 호기적 단계에서 *Nitrosomonas* 및 *Nitrobacter* 미생물들에 의해 분뇨중  $\text{NH}_4^+$ 이  $\text{NO}_2^-$ 와  $\text{NO}_3^-$ 으로 산화된(질산화반응) 후 무산소 단계에서 여러종의 *heterotrophs*에 의해  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 로 환원(탈질반응)되면서 대기로 방출되어 최종적으로 질소제거가 이루어지게 된다. 따라서 가축분뇨내  $\text{NH}_4\text{-N}$ 을 생물학적으로 제거하기 위해서는 질산화 과정을 위한 호기적 조건과 탈질반응을 위한 무산소 조건의 제공이 필수적이다. 또한 탈질반응에 관여하는 미생물들의 경우 최종 전자 수용체인  $\text{NO}_3^-$ 를  $\text{N}_2$ 로 환원시키기 위해서 에너지원으로 유기물을 필요로 하기 때문에 효율적인 생물학적 탈질반응 유도를 위해서는 충분한 탄소원의 존재가 필수적이다. 그러나 축산 분뇨의 경우 C/N 비가 낮을 뿐만아니라 호기적 질산화 반응에서 유기물의 산화도 동시에 일어나기 때문에 탈질 단계에서 에너지원으로 이용될 유기물이 부족하게 되며 탈질효율은 주로 에너지원으로 이용될 가용 유기물량에 따라 달라진다. 따라서 대부분의 생물학적공정에서 탈질효율을 높이기 위해 에너지원으로 methanol, glucose, acetate 등의 고비용의 추가 탄소원이 이용되고 있으며 운전비용의 상당량을 차지하고 있는 실정이다. 따라서 자체 잔존 유기물과 미생물 자기산화에 의한 탈질율을 구명하여 추가탄소원의 사용량을 최소화 하기 위한 연구 및 그 결과의 활용은 큰 의의가 있을 것으로 판단된다.

이에 본 논문에서는 DO, ORP 및 pH-time profile을 이용한 호기공정의 자동제어 신뢰성을 추가로 확보/평가하기 위하여 실제 현장에서 흔히 목격되는 다양한 조건을 제공하고 각 제어인자의 반응을 분석하였다. 시험된 조건은 이전 처리단계에서 대부분의 질산화가 이루어지는 등의 다양한 원인에 의해 반응조로의

$\text{NH}_4\text{-N}$ 의 부하가 매우 낮은 경우, 반응조내에  $\text{NO}_x\text{-N}$ 이 지속적으로 축적되는 경우 혹은  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도가 매우 높은 유입수가 유입되는 경우 및 반응조내에서 유기물의 농도가 지속적으로 증가하는 상황에서의 각 제어인자별 time profile의 변화를 분석하여 호기적 공정의 실시간 자동제어를 위한 인자의 신뢰성을 최종 평가하였다. 또한 무산소 조건에서의 잔존 유기물과 endogenous respiration에 의한 탈질을 및 TOC/  $\text{NO}_x\text{-N}$ 비에 따른 탈질양상을 파악하여  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도를 기준으로 한 적정 외부탄소원 공급량 지표를 확립하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시스템 설비 및 운전방법

On-Line 모니터링 시스템을 갖춘 실험실 규모의 SBR 공정을 Fig. 1에 나타내었다. SBR은 아크릴로 제작되었으며 유효용적은 45L이었다. 반응조 내용물의 완전한 혼합을 위해 기계적 교반장치가 반응조내에 설치되었으며 공기의 공급은 반응조 바닥에 놓인 수족관용 산기관을 통해 이루어지도록 하였다.

제어인자들의 실시간 모니터링을 위해 ORP (Ag/AgCl reference), pH, DO probe가 반응조내에 삽입되었으며 전기적 신호의 정확한 계측을 위해 electric isolator와 연결되었다. 전기적 신호는 케이블 리본을 통해 아날로그/디지털 변환장치가 설치된 컴퓨터로 전달되도록 하였다. 전기적 신호는 1분 간격으로 자동 모니터링 되도록 프로그램 하였으며 시스템을 다양한 공정

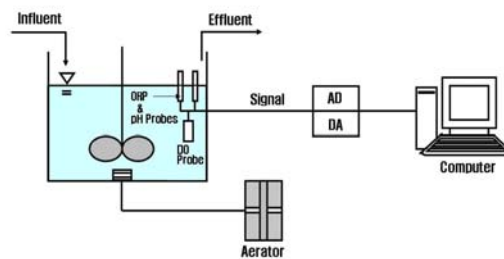


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

에서 운전하면서 각 제어인자들의 발현 양상과 안정성을 분석하였다.

SBR 공정은 「가축분뇨유입 → 호기과정 → 무산소과정 → 침전 → 배출」의 순서로 운전되었으며 호기과정과 무산소과정의 시간은 목적된 조건에서의 제어인자들의 반응을 추적/분석하기 위하여 수시로 변화시켰다.

$\text{NO}_x\text{-N}$  농도에 따른 ORP, DO 및 pH(mV)-time profile 변화 분석시험에서는 매우 낮은  $\text{NH}_4\text{-N}$  부하량인  $4.5\text{g/m}^3 \cdot \text{cycle}$  조건하에서 운전하면서 반응조내  $\text{NO}_x\text{-N}$  농도 변화와 ORP, DO, pH(mV) profile의 변화를 모니터하였으며 빠른  $\text{NO}_x\text{-N}$  농도 변화를 유도하기 위하여 돈사폐수 유입시  $\text{KNO}_3$  용액시약을 매 cycle 당  $3.125\text{g/m}^3$  첨가하였다. 유기물 농도가 ORP 및 pH(mV)에 미치는 영향분석 시험에서는 다양한 유기물 농도 조건하에서의 자동제어 인자의 변화를 모니터하기 위하여 폐수 유입시 glucose 액의 첨가량을 달리하여 반응조내의 STOC 농도를 변화시켰으며  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도는  $5\text{mg/L}$  이하를 유지하도록 하였다.

## 2. 돈사폐수 및 분석방법

돈사폐수는 농장으로부터 수집되어  $0.5\text{mm}$  체로 스크린 한 후 냉장실에 보관하면서 시험에 사용하였다.

분석항목은 STOC(soluble total organic carbon),  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_x\text{-N}$ 이었다. STOC는 샘플을 필터링한 후 TOC 자동 분석기(model TOC-5000A, Shimadzu)를 이용하여 분석하였고  $\text{NH}_4\text{-N}$ 와  $\text{NO}_x\text{-N}$ 는 자동수질분석기(automatic wastewater analyzer, model Quikchem 8000, Zellweger)를 이용하여 분석하였다.

SBR 공정의 초기가동을 위해 돈사폐수를 처리하고 있는 파일럿 규모(20톤)의 SBR 공정으로부터 활성슬러지를 취한 후 제작된 SBR 반응조에 접종하고 정상 조건하에서 운전하면서 공정의 안정화가 이루어졌을 때 실험을 진행하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 질소원에 대한 제어인자 반응

하나 이상의 생물학적 처리공정으로 구성된 가축분뇨 처리공정에서 낮은 질소 부하량 유지 및 이전단계 처리공정에서의 매우 활발한 질산화 반응으로 인해 주 처리공정으로 고농도의  $\text{NO}_x\text{-N}$ 을 함유한 폐수가 유입되거나 혹은 탈질 반응의 저하로 반응조내에  $\text{NO}_x\text{-N}$ 이 지속적으로 축적되는 경우에 있어서의 자동제어 인자들의 반응 및 그 발현양상을 분석하기 위하여  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 부하량을 매우 낮은 수준인  $4.5\text{g/m}^3 \cdot \text{cycle}$  수준으로 유지하고  $\text{NO}_3$  농도를 달리하면서 반응조내 질소원 농도 변화에 따른 ORP와 pH(mV)-time profile 패턴변화를 시험하였다(Fig. 2, 3, 4). Fig. 2는  $\text{NO}_x\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 의 비가 1:1~8:1 (10이하) 범위에서의 profile 패턴이며 3과 4는 각각 10:1~40:1, 40:1~80:1 범위에서의 패턴 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 2a,b의 첫 번째 cycle에서와 같이 전형적으로 완전 질산화가 일어나는 시점에서 ORP와 DO curve는 갑작스럽게 상승하게 되며 pH(mV) curve는 하락하게 된다. 1st cycle에서  $\text{NH}_4\text{-N}$  부하량과 폭기량의 균형 및 충분한 무산소 조건의 제공으로 ORP와 pH 및 DO curve 상에서 NBP가 뚜렷하게 발현되던 중  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 낮은 부하와  $\text{NO}_3$ 를 함유한 폐수 유입 및 불충분한 무산소 조건 제공이 이루어졌을 때 2~4번째 curve에서와 같은 변화가 일어나기 시작하였다. 낮은  $\text{NH}_4\text{-N}$  부하량 유지로 호기적 처리 조건에서 빠르게 완전 질산화가 이루어졌을 때 ORP와 DO curve 상에서는 NBP가 발현되지 않기 시작하였으며 불충분한 탈질로 인해 반응조내에  $\text{NO}_x\text{-N}$ 이 축적되고 또한 feeding시  $\text{NO}_3$ 를 함유한 폐수가 유입됨에 의해 반응조내  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도가 점차 증가함에 따라 ORP 값의 변화 폭이 크게 감소하였다. Cycle 2~4에서와 같이 완전 질산화가 이루어짐에도 ORP와 DO상에서

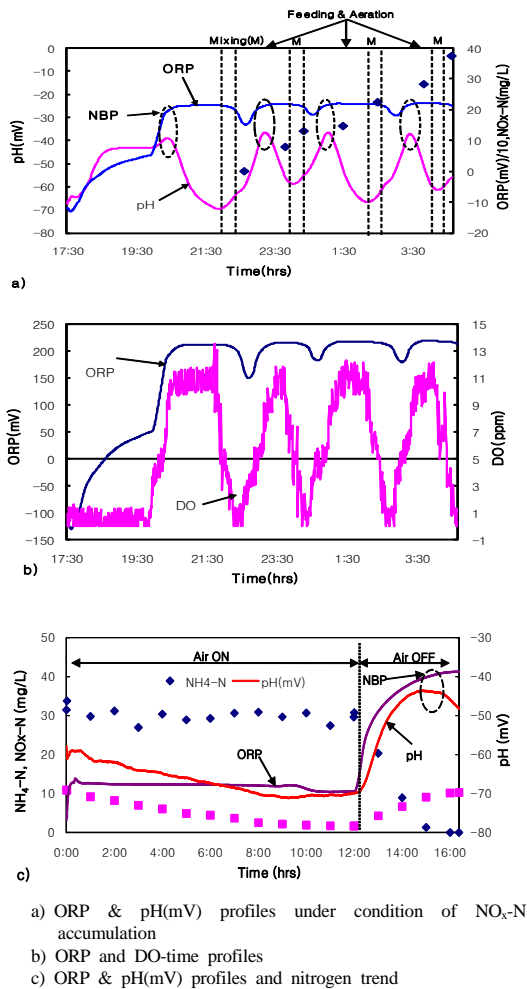


Fig. 2. Profiles of control parameters and nitrogen.

NBP가 뚜렷하게 발현되지 않은 것은 폭기의 시작과 더불어 DO 농도가 빠르게 증가하는 과정 중에 완전질산화 반응이 일어났기 때문이며 이러한 NBP의 masking 현상은 ORP의  $\text{O}_2$ 에 민감성에 의한 것으로 판단된다. 또한 낮은  $\text{NH}_4\text{-N}$  부하량 유지로 인해 포기율이 질산화 미생물의 산소소모량 (Oxygen Uptake Rate, OUR) 보다 과도하게 높아짐에 따라 ORP 커브 상에서 이러한 NBP masking 현상이 발생한 것으로 판단된다.

그러나 pH(mV) 커브는  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도 증가 및 낮은  $\text{NH}_4\text{-N}$  부하량 유지와 상관없이 항상

일정한 변화패턴을 유지하였으며 완전질산화가 이루어졌을 때 뚜렷한 NBP가 발현됨을 알 수 있었다. pH (mV)-time profile을 살펴보면 폐수 유입후 주어진 호기적 조건에서 포기와 더불어 pH (mV) 값이 서서히 증가하다가 어느 시점에서 감소하기 시작하는 일정한 커브패턴을 나타내는데 이 시점이 NBP로서 반응조내에 존재하는 암모니아성 질소의 완전 질산화가 이루어진 시점을 나타내는 것이다.

Fig. 2c는 무산소 및 호기조건에서의 ORP 및 pH (mV)-time profile과 반응조내 질소원 변화를 나타낸 것으로 무산소 조건에서  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 탈질이 진행됨에 따라 pH (mV) 커브는 점차 감소한 반면 ORP 커브에서는 아무런 변화가 나타나지 않았다. 무산소 조건에서의 pH(mV) 값의 점차적인 하락은  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 탈질로 인해 alkalinity가 회복되었기 때문으로 판단된다. 무산소 조건에서의 ORP curve는 탈질시 일정한 값을 유지하거나 혹은 약간의 증가 혹은 감소의 변화를 나타내다가  $\text{NO}_x\text{-N}$ 이 0이 되는 시점, 즉 탈질 종료시점 (NKP)에 매우 큰 폭으로 하락하는데 본 그래프에서는  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 완전한 탈질이 이루어지지 않아 이러한 변화 양상을 관찰할 수 없었다.

무산소조건 후 포기가 시작됨에 따라 활발한 질산화 과정이 일어나 약 3.5시간 만에 완전 질산화되어  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도가 고갈되었으며  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도는 plateau를 나타내기 시작하였다. ORP와 pH (mV)-time profile을 살펴보면 호기과정의 시작으로 커브가 매우 빠르게 증가하다가  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도가 zero에 다다른 시점 즉  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 완전 질산화가 이루어진 시점에 pH (mV) curve가 서서히 하락하는 전형적인 NBP가 발현되었으나 ORP 커브 상에서는 아무런 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 Fig. 2, 3, 4의 pH (mV)-time profile에서 나타난 bending point가 실제 NBP이었음을 나타낸다. 또한 이러한 결과는 질소 부하량 변동, 미생물 활성변화, 계절적 온도변화에 따른 산소 전달량의 변동 등

에 따른 포기량 균형유지 실패 및 다양한 단위 공정으로 구성된 공정에서 흔히 직면되는 여러 문제발생 시에도 pH (mV)-time profile의 모니터링을 통해 질산화가 완전히 종료되는 시점을 안정적으로 인식할 수 있는 반면 ORP나 DO의 모니터링으로는 불가능함을 나타내는 것이라 할 수 있다.

$\text{NO}_x\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 의 비가 10:1~40:1, 40:1~80:1 범위에서의 curve 패턴 변화를 분석한 결과 (Fig. 3과 4) 앞 데이터와 마찬가지로 ORP와 DO-time profile에서는 완전 질산화 종료시점 (NBP)을 발견할 수 없었다. 반면 pH (mV)-time profile에서는 지속적이고 안정적인 NBP의 발현을 확인할 수 있었으며 pH (mV)-time profile에서 발현되는 NBP는 Moving Slope Change (MSC)의 변화 패턴을 추적함에 의해 실시간으로 인식할 수 있었다. Fig. 3c와 4c는 지난 10분간의 pH (mV) 값 변화의 기울기를 매 1분 간격으로 모니터링한 MSC 그래프와 pH (mV) curve에서 발현하는 NBP를 실시간으로 인식하는 기법을 나타내는 것이다. pH (mV) curve 상에서의 발현되는 NBP는 MSC를 모니터링 함에 의해 실시간으로 확인할 수 있었는데 폐수 유입 후 호기조건에서 positive peak 발현 후 negative peak로 접어들 때가 바로 그 시점이다. pH (mV)-time profile을 이용한 호기 조건의 자동제어를 위한 알고리즘 구성으로는 호기조건에서 1분 간격으로 모니터링된 MSC가 +4 이상의 값을 나타내는지의 여부를 먼저 인지한 후 단계적으로 -2 이하의 값을 가지는 시점을 인지하도록 하는 것이 효율적일 것으로 판단되었다. pH (mV)-time profile에서의 NBP의 발현과 MSC를 이용한 실시간 자동제어시점 인지는 반응조내  $\text{NO}_x\text{-N}$  농도가 매우 높은 300 mg/L 수준을 나타냄에도 안정적이었다.

이러한 결과로 미뤄 이전 사이클에서  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 완전 탈질이 이루어지지 않아 반응조내에  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도가 증가하는 경우나 혹은 이전 처리공정으로부터  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도가 높은 유입

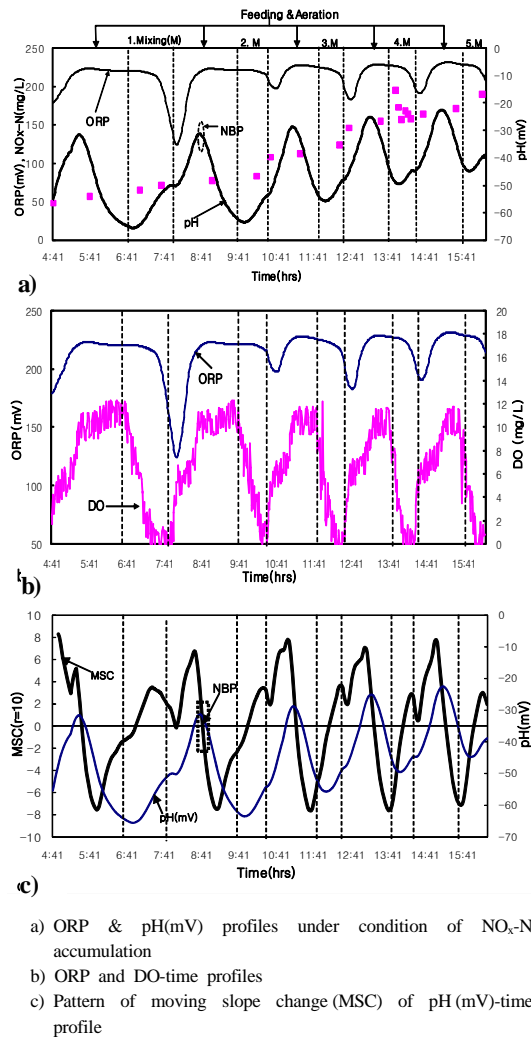
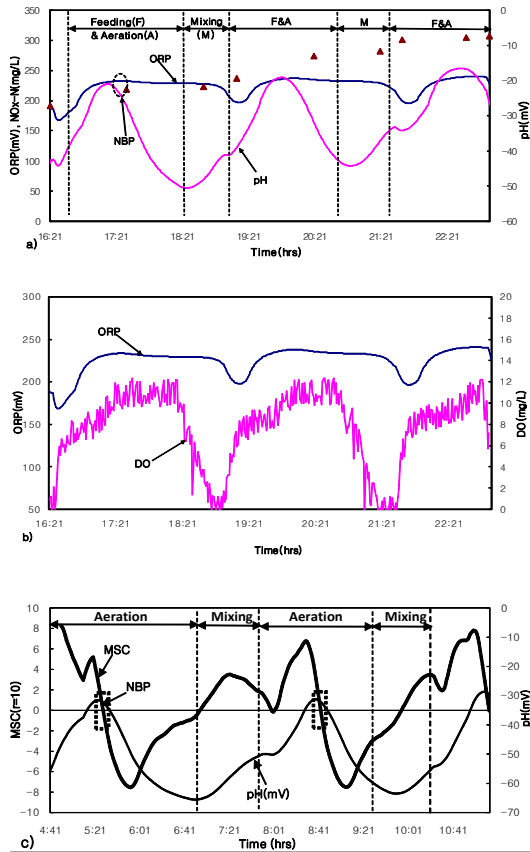


Fig. 3. Profiles of parameters and control strategy.

수가 loading 되는 경우 또는 여러 요인에 의해 반응조로  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 loading이 적은 경우 ORP와 DO를 이용한 질산화과정의 자동제어 및 진단에는 오류가 발생함을 알 수 있었다. 또한 ORP 값과 ORP-time profile 패턴은 DO의 농도뿐만 아니라 반응조내  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도에 의해서도 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. Fig. 2와 3, 4에서 각 cycle에서 무산소조건 동안의 ORP 값의 변화와 ORP-time profile의 변화를 보면 DO의 농도가 zero 수준일 때에도 ORP값은 큰 하

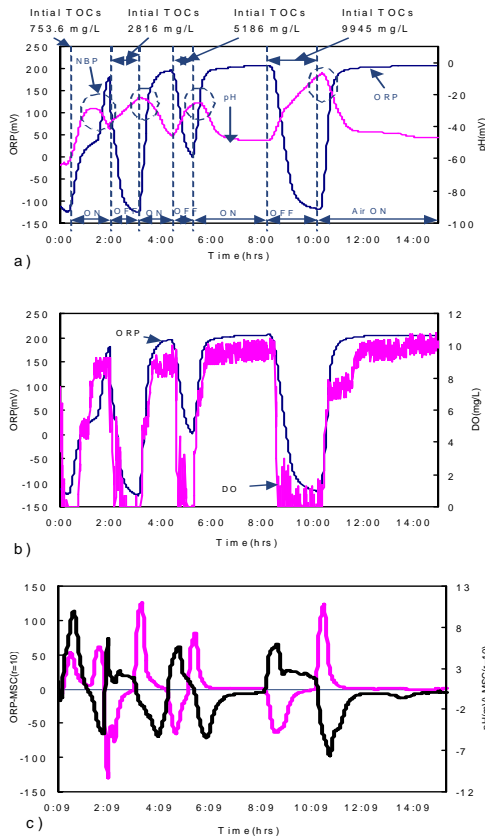


a) ORP & pH(mV) profiles under condition of NO<sub>x</sub>-N accumulation  
 b) ORP and DO-time profiles  
 c) Pattern of MSC of pH(mV)-time profile

Fig. 4. Profiles of parameters and control strategy.

락을 보이지 않으며 매우 높은 값인 200~230 mV 수준을 유지하는데 이는 ORP의 산소에 대한 민감성이 NO<sub>x</sub>-N이 존재하는 조건하에서는 감소하게 되며 NO<sub>x</sub>-N의 농도가 고농도일 때는 O<sub>2</sub>에 대한 특이적인 변화를 나타내지 못하는 특성 때문인 것으로 판단된다. 폐수처리 공정에서 모니터된 ORP 값은 주로 DO 농도와 정비례하나 DO 농도가 zero가 되었을 때에는 주로 반응조내 NO<sub>x</sub>-N 농도에 의해 좌우되는 것으로 알려지고 있다 (Akin과 Ugurlu, 2005).

## 2. 유기물에 대한 제어인자 반응



a) ORP & pH(mV) profiles under condition of organic matter accumulation  
 b) ORP and DO-time profiles  
 c) Patterns of MSC of ORP & pH(mV)-time profiles

Fig. 5. Profiles of parameters and control strategy.

Fig. 5는 반응조내 STOC의 농도 변화에 따른 ORP, pH (mV)-time profile의 변화를 분석한 것이다. 그림의 첫 번째 사이클에서와 같이 ORP와 pH (mV) curve상에서 정상적인 NBP가 발현되던 중 유입수내 NH<sub>4</sub>-N의 농도를 5 mg/L로 유지하고 feeding 시 glucose solution을 첨가하여 반응조내 STOC 농도를 점차 증가시켰다. 지속적인 glucose solution의 첨가로 인해 STOC의 농도가 점차 증가하여 반응조내 STOC 농도가 거의 10,000 mg/L 수준으로까지 증가함에도 불구하고 pH (mV) curve 상에서는 안정적으로 NBP가 발현됨을 알 수 있었다. 그러나 ORP와 DO curve 상에서는 암모니아성 질소의 질산화

과정 종료를 의미하는 NBP가 전혀 발현되지 않았는데 이는 앞서 설명한 것과 같이 낮은  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도유지로 인한 미생물의 OUR과 포기량의 불균형 때문인 것으로 판단된다. pH (mV) curve 패턴을 분석해보면 포기시작 후 그 값이 상승하다가 감소하는 시점, 즉 NBP가 발생 후 지속적으로 하락하다가 폭기가 중지되고 무산소 조건이 시작됨에 따라 그 값이 크게 상승하는 것을 볼 수 있는데 이는 폭기 중지로 인한  $\text{CO}_2$ 의 재용해가 일어나기 때문이며 ORP와 pH curve 변화에 대한 자세한 이론적인 설명은 이미 보고된 바 있다 (Ra 등, 1998). ORP와 pH (mV)의 MSC를 분석해보면 (Fig. 5c) pH (mV) curve에서 발현되는 NBP는 MSC 값의 변화를 모니터링에 의해 비교적 쉽게 인지될 수 있었으며 앞의 질소에 대한 제어인자 반응 특성분석에서와 동일한 알고리즘이 실시간 자동제어를 위해 사용될 수 있음을 알 수 있었다. ORP- MSC의 경우에는 첫 번째 사이클에서와 같이 1<sup>st</sup> positive peak 발현 후 단계적으로 나타나는 2<sup>nd</sup> positive peak가 바로 질산화 종료시점 (NBP)이다. 그러나 두 번째 사이클부터 암모니아 부하량과 STOC 농도가 변화함에 따라 ORP curve 상에서 NBP가 발현되지 않았고 이에 2<sup>nd</sup> positive peak가 나타나지 않았음을 알 수 있다.

이상의 결과로 미뤄 반응조내 유기물의 농도가 점차 축적되는 상태에서, 즉 반응조내 오염물질의 화학적 상태가 환원된 상태로 존재하여 산화환원가가 비교적 낮은 상태에서도 앞의  $\text{NO}_x\text{-N}$  영향 실험에서와 같이 NBP가 ORP curve 상에서 masking 됨을 알 수 있었다. 호기 및 무산소 조건에서의 ORP 값의 변화는 앞의  $\text{NO}_x\text{-N}$ 에 대한 반응과는 달리 DO 값의 변화에 민감하게 반응하는 것으로 나타났다. 호기 및 무산소 조건에서의 ORP 값의 빠른 증가와 감소는  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도가 매우 낮아 주로 DO 농도 변화에 ORP가 반응하였기 때문으로 판단된다. 또한 포기중지 후의 빠른 ORP의 감소는 반응조내의 산화환원력 상태에 ORP가 빠르게 반

응하였기 때문으로 판단된다.

반면 반응조내 고농도 유기물 축적은 pH (mV) 변화 패턴에 아무런 영향을 미치지 않았으며 pH (mV) curve 상에서는 질산화 종료 시점이 항상 안정적으로 발현되고 MSC 변화 패턴을 이용하여 쉽게 NBP 시점을 인지할 수 있음을 알 수 있었다. 유기물의 농도가 축적되는 상황하에서도 pH (mV)-time profile에서의 안정적인 NBP의 발현은 제어인자 고유특성에 의한 것으로 ORP의 경우에는 반응조내 산화환원력의 변화에 반응하는 반면 pH의 경우에는 주로 반응조내 alkalinity 변화에 반응하기 때문으로 판단된다. 유기물 농도의 축적으로 인한 반응조내 산화환원력가의 감소에 상관없이 호기적 조건에서  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 질산화가 진행됨에 따라 약 7 mg alkalinity/mg $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 소모가 일어나게 되며 이에 따라 pH (mV) 값이 증가하게 되고  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 완전 질산화가 이루어진 다음에는 alkalinity 소모가 중지되고 계속되는 포기로 인해  $\text{CO}_2$  stripping이 일어나 pH (mV) 값이 하락하는 것으로 여겨진다.

Fig. 6은 반응조내 STOC 및  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도와 ORP, pH (mV) curve의 변화를 분석한 것이다. 시험된 반응조내 초기  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도와 STOC 농도는 각각 32 mg/L, 6540 mg/L 이었다. 유입수 loading 후 호기적 처리과정에서의 STOC와  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 거동을 볼 때 STOC 농도는 거의 일정한 농도를 유지하면서 많이 제거되지 않았다. 그러나  $\text{NH}_4\text{-N}$ 는 활발한 질산화 과정에 의해 지속적으로 감소하다가 대략 2시간 이내에 0mg/L가 됨을 알 수 있었다. ORP와 pH (mV) curve 패턴을 살펴보면 ORP curve의 경우 포기시작과 더불어 상승하다가 plateau에 다다르면서 아무런 특이적인 변화를 나타내지 않았으나 pH (mV) curve의 경우에는 포기 시작 후 curve가 상승하다가 갑작스럽게 하락하는 특이적인 변화 양상을 보였으며 이 시점이  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도가 0 mg/L가 되는 완전질산화 시점임을 알 수 있었다. 앞에 설명한 것과 같이 포기 시작



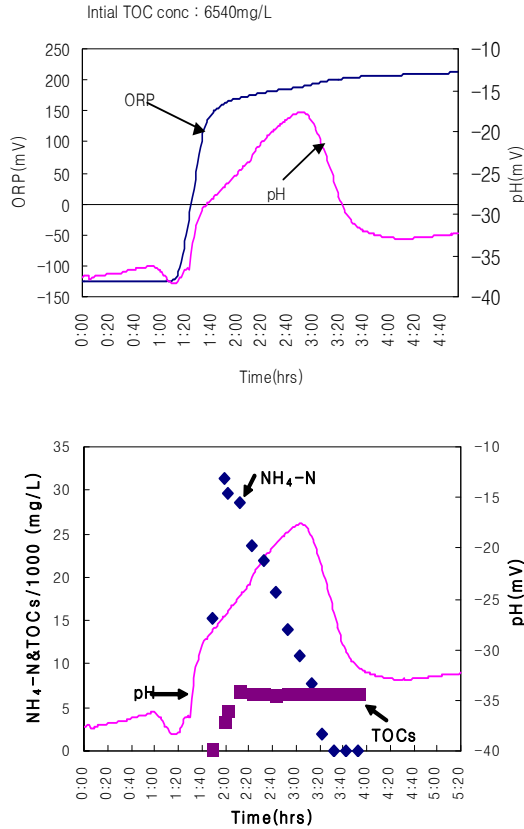


Fig. 6. Tracks of nutrient and profile patterns.

후의 pH(mV) 값의 상승은 질산화 과정에 의한 NO<sub>2</sub> 및 NO<sub>3</sub>의 생성과 alkalinity의 소모에 의한 것으로 판단되며 NH<sub>4</sub>-N이 zero가 되는 시점에서의 pH(mV) 값의 하락은 질산화 미생물의 OUR이 NH<sub>4</sub>-N의 질산화 종료로 인해 크게 줄어들어 따라 계속되는 포기로 인해 용액내 CO<sub>2</sub> stripping이 유도되었기 때문으로 판단된다.

종합적으로 NO<sub>x</sub>-N과 유기물이 자동제어 인자(ORP 및 pH(mV))에 미치는 영향을 고려할 때 호기적 조건에서는 pH(mV)가 ORP 보다는 반응조 환경에 유동이 적으며 안정적으로 완전 질산화 시점을 실시간으로 인지할 수 있는 자동제어 인자라 판단된다.

### 3. NO<sub>x</sub>-N을 기준으로 한 적정 TOC 첨가량 산정

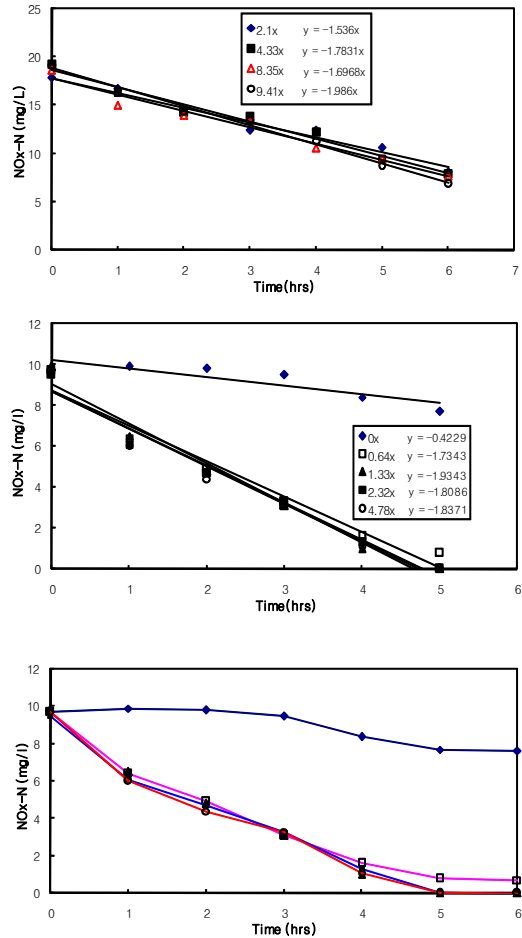


Fig. 7. Denitrification rate vs initial C/N.

무산소 조건에서의 완전탈질을 위한 적정 유기물 첨가량을 산정하기 위하여 실제 loading된 탄소원의 TOC양과 NO<sub>x</sub>-N 농도를 기준으로 C/N비를 2.1, 4.33, 8.35, 9.41로 조절하고 6시간 동안의 탈질율을 파악하였다(Fig. 7). 시험된 각 C/N비 수준에서의 NO<sub>x</sub>-N 제거율은 각각 1.5, 1.7, 1.7, 2.0 mg/L.hr로 C/N 변화에 따라 큰 차이를 나타내지 않은 것으로 나타났다. 이에 실제 공급된 TOC와 NO<sub>x</sub>-N을 기준으로 C/N 비 2 이상의 수준은 탈질에 충분한 것으로 판단하고 C/N비를 다소 낮은 수준인 0, 0.64, 1.33, 2.32, 4.78로 조절하고 시간당 탈질율을 분석하였다(Fig. 7). 그 결과 외부 탄소원이 공급되지 않은 경우 잔존 유기물과 endogenous respiration

Table 1. Characteristic of swine wastewater used in experiment

Parameter (mg/L)	Influent				
	Means	Min	—	Max	St.Dev
TOC	402.88	275.90	—	689.70	110.56
NH <sub>4</sub> -N	782.37	570.52	—	1138.50	119.65
NO <sub>x</sub> -N	0.67	0.00	—	19.74	2.65
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	35.36	7.63	—	66.03	15.39
TS(g/L)	2.35	1.63	—	3.96	0.45
TVS(g/L)	0.93	0.43	—	2.29	0.31
SS(g/L)	0.27	0.08	—	0.52	0.09
VSS(g/L)	0.28	0.18	—	0.52	0.07

에 의한 탈질율은 약 0.4 mg/L.hr. 정도로 매우 낮음을 알 수 있었다. 시험된 C/N비 0.64, 1.33, 2.32, 4.78에서의 NO<sub>x</sub>-N 제거율은 각각 1.73, 1.93, 1.81, 1.83 mg/L.hr로 (Fig. 7a) 큰 차이가 없는 것으로 나타났으나 Fig. 7b에서와 같이 C/N비가 1.3 이상인 경우에는 5시간 때에 완전한 탈질을 얻을 수 있는 반면 C/N비 0.64의 경우에는 6시간에서도 완전한 탈질이 일어나지 않았으며 4시간 이후의 NO<sub>x</sub>-N 제거율이 잔존 유기물 이용 및 endogenous respiration에 의한 제거율과 거의 비슷한 수준으로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과로 미뤄 판단할 때 TOC/NO<sub>x</sub>-N비 0.64 수준의 경우 4시간 정도부터 잔존 탄소원이 고갈되기 시작하여 반응조내 탈질과정이 주로 미생물의 endogenous respiration에 의존하기 때문에 C/N비 0.6 이하의 수준에서는 빠른 완전탈질을 기대하기 어려움을 알 수 있었다.

실제 제거된 NO<sub>x</sub>-N mg 당 TOC 소모율을 분석한 결과 C/N 0.64, 1.33, 2.32, 4.78에서 각각 1.48, 1.64, 1.9, 2.13 mg으로 ( $r^2 = 0.9346$ ) 초기 C/N비가 높을수록 NO<sub>x</sub>-N 탈질에 비례적으로 많은 유기물이 소모되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 감소한 TOC 모든 양이 denitrifier

의 에너지원으로 사용된 것은 아니며 여분의 탄소원은 미생물 성장 및 다른 대사과정에도 이용되었던 것으로 판단된다. 아울러 교반 중 탄소원의 휘발로 인한 TOC의 감소가 발생함을 알 수 있었으며 methanol 첨가량 ml/L 당 TOC volatilization rate/h는 약 1.418인 것으로 분석되었다. 본 data를 이용, 외부탄소원 적정 공급량 결정 조건을 첫째, 탈질 완료후의 TOC 농도가 외부 탄소원이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 높지 않아야 하며 즉, 첨가된 모든 TOC가 탈질 과정에서 완전히 고갈되어야 하며, 둘째 완전한 탈질을 얻을 수 있고 탈질율에 영향을 미치지 않는 최소량 이어야 한다고 설정하여 endogenous respiration에 의한 탈질율과 safety factor 0.1을 적용하여 도출한 결과 적정 외부탄소원 공급량을 위한 지표로 TOC loading/NO<sub>x</sub>-N은 0.83이 적정함을 알 수 있었다.

#### IV. 요약

다양한 조건하에서 가축분뇨처리공정을 운전하면서 각 자동제어 인자의 반응을 분석하고 ORP, DO, pH(mV)-time profile를 이용한 자동제어 신뢰성을 평가하였다. 또한 무산소 조건에

서의 잔존 유기물 및 미생물 자기산화에 의한 탈질율을 고려한 적정 외부탄소원 공급량 지표를 파악하였다. 실험은 45L의 유효용적을 지닌 실험실 규모의 SBR 공정을 이용하여 수행되었다. ORP-와 pH(mV)-, DO-time profile 상에서 완전질산화를 의미하는 NBP가 뚜렷하게 발현하던 중  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 낮은 부하와 고농도  $\text{NO}_x\text{-N}$  함유 폐수의 유입 및 불충분한 무산소 조건 제공이 이루어졌을 때 ORP-와 DO-time profile 상에서 NBP가 사라지기 시작하였으며  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 지속적인 증가에 의해 ORP 값의 민감성이 둔화되기 시작하였다. 그러나 pH(mV)-time profile은 항상 일정한 변화패턴을 유지하면서 암모니아성 질소의 완전 질산화가 이루어졌을 때 뚜렷한 NBP를 발현하였다.  $\text{NO}_x\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 의 비가 80:1 수준까지 높아지는 조건하에서도 pH(mV)-time profile상에서의 이러한 안정적 NBP의 발현은 지속되었으며 발현되는 NBP는 MSC (Moving Slope Change)의 변화 패턴을 추적함에 의해 인식되도록 프로그램 할 수 있었다. pH(mV)-time profile에서의 NBP의 발현과 MSC를 이용한 자동제어시점 인식은 반응조내  $\text{NO}_x\text{-N}$  농도가 무려 300 mg/L 이상의 수준에서도 안정적이었다. 유기물 농도에 따른 자동제어 인자의 반응을 분석한 시험에서도 반응조내 유기물의 농도가 STOC 기준 약 10,000 mg/L 수준으로 증가함에도 불구하고 pH(mV)-time profile 상에서의 이러한 NBP 발현은 지속되었으며 고농도 유기물 축적 하에서도 동일한 자동제어 알고리즘이 이용될 수 있음을 알 수 있었다. 잔존 유기물과 미생물 자기산화에 의한 탈질율은 약 0.4 mg/L.hr로 분석되었으며 안전지수 0.1을 도입하여 산출된  $\text{NO}_x\text{-N}$  기준 적정 외부탄소원 공급량은 0.83 STOC/ $\text{NO}_x\text{-N}$ 으로 파악되었다.

## V. 사 사

본 연구는 2003년도 ARPC (agricultural R&D Promotion Center) 첨단기술개발과제 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

또한 강원대학교 동물자원공동연구소 기자재 지원에 감사드립니다.

## VI. 인 용 문 헌

1. 김원용, 정재현, 라창식. 2004. 생물학적 축산폐수 처리공정의 자동제어 방법 및 제어인자의 안정성. 동물자원과학회지, 46(2):251-260.
2. Akin, B. S. and Ugurlu, A. 2005. Monitoring and control of biological nutrient removal in a sequencing batch reactor, *Process Biochemistry*, 40:2873-2878.
3. Chen, K. C., Chen, C. Y., Peng, J. W. and Houg, J. Y. 2002. Real-time control of an immobilized-cell reactor for wastewater treatment using ORP, *Wat. Res.*, 36:230-238.
4. Kim, J. H., Chen, M., Kishida, N. and Sudo, R. 2004. Integrated real-time control strategy for nitrogen removal in swine wastewater treatment using sequencing batch reactors. *Wat. Res.*, 38: 3340-3348.
5. Kishida, N., Kim, J., Chen, M., Sasaki, H. and Sudo, R. 2003. Effectiveness of oxidation-reduction potential and pH as monitoring and control parameters for nitrogen removal in swine wastewater treatment by sequencing batch reactors, *Bioscience and bioengineering*, 96(3):285-290.
6. Marsili, L. S. 2006. Control of SBR switching by fuzzy pattern recognition. *Wat. Res.*, 40:1095-1107.
7. Peng, Y. Z., Ma, Y. and Wang, S. Y. 2006. Improving nitrogen removal using on-line sensors in the A/O process, *Biochemical Eng.*, 31:48-55.
8. Ra, C. S., Lo, K. V., Shin, J. S., Oh, J. S. and Hong, B. J. 2000. Biological nutrient removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment. *Wat. Res.*, 34(3):965-973.
9. Ra, C. S., Lo, K. V. and Mavinic, D. S. 1999. Control of a swine manure treatment process

- using a specific feature of oxidation reduction potential, *Bioresource technology*, 70:117-127.
10. Ra, C. S., Lo, K. V. and Mavinic, D. S. 1998. Real-time control of two-stage sequencing batch reactor system for the treatment of animal wastewater. *Environmental Technology*, 19:343-356.
11. Yu, R. F., Liaw, S. L., Chang, C. N., Lu, H. J. and Cheng, W. Y. 1997. Monitoring and control using on-line ORP on the continuous flow activated sludge batch reactor system, *Wat. Sci. Tech.*, 35(1):57-66.
12. Zhang, Z., Zhu, J., King, J. and Li, W. 2006. A two-step SBR for treating swine manure, *Process Biochemistry*, 41:892-900.
- (접수일자 : 2008. 1. 10. / 수정일자 : 2008. 7. 8. / 채택일자 : 2008. 8. 14.)