

생물학적 질소 제거공정에서 ORP 측정을 통한 외부탄소원의 자동 주입 제어

신 춘 환*

동서대학교 에너지·환경공학과
(2012년 1월 25일 접수; 2012년 2월 8일 수정; 2012년 2월 17일 채택)

Automatic Addition Control of the External Carbon Source by the Measurement of ORP in Biological Nitrogen Removal Process

Choon-Hwan Shin*

Department of Energy & Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea
(Manuscript received 25 January, 2012; revised 8 February, 2012; accepted 17 February, 2012)

Abstract

For the cost-effective biological nitrogen removal (BNR) process whose characteristics of influent have low COD/N ratios, the automatic control system for the addition of external carbon based on oxidation-reduction potential (ORP) data in an anoxic reactor has been developed. In this study, it was carried out with a pilot-scale Bardenpho process which consisted of anoxic 1, aerobic 1, aerobic 2, anoxic 2, aerobic 3 tank and clarifier. Firstly, the correlation coefficient (R^2) of the dosage of external carbon source and ORP value was about 0.97. Consequently, the automatic control system using ORP showed that the dosage of external carbon source was decreased by about 20% compared with a stable dosage of 75 mg/L based on the COD/N ratio of the anoxic influent.

Key Words : Biological nitrogen removal, External carbon source, COD/N ratio, Oxidation-reduction potential, PID control

1. 서론

현재 대부분의 하수종말처리장이 유기물제거를 위한 공정을 위주로 운전되고 있어 에너지 소비형으로 간주되고 있는 현실에 비추어 에너지 생산형 고도처리공정으로 전환되는 추세에 있다. 고도처리공정 중 탈질을 위해서는 메탄올을 위주로 하는 외부탄소원의 주입을 필요로 하기 때문에 약품비 등의 운영비 상승을 초래할 뿐만 아니라 외부 탄소원의 주입농도 조절

의 어려움이 있다는 문제점을 안고 있다. 이러한 관점에서 외부탄소원으로 주로 사용되는 메탄올을 대신하여 폐자원의 순환 공정에서 얻을 수 있는 Refinery Carbon Source(RCS) 등을 이용하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다(Park 등, 2008; Park 등, 2009; 이 등, 2011). 그러나 RCS 또한 상대적으로 저렴한 대체 외부탄소원을 탈질공정에 적용할 수 있다는 경제적 장점은 있으나 이 경우에도 유입수의 TN 농도의 변동 부하에 대처할 수 있는 주입량 조절의 필요성이 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 전통적인 외부 탄소원인 메탄올과 비교하여 RCS의 대체 탄소원으로서의 적용을 위해 유입수 농도변화에 대응할 수 있는 자동주입

*Corresponding author : Choon-Hwan Shin, Department of Energy & Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea
Phone: +82-51-320-1787
E-mail: 6116shin@dongseo.ac.kr

장치를 실제 하수종말처리장에 설치하여 자동 제어 가능성을 제시하고자하였다.

여기서 생물학적 질소 제거(Biological Nitrogen Removal, BNR) 공정은 질산화를 거쳐 탈질반응으로 진행되며 탈질공정은 유입수의 COD/N 비가 3.0~6.0 범위에 있을 때 안정적으로 운전된다는 연구결과(Narkis 등, 1979; Skinde 등, 1982; park 등, 1998)에 비추어 COD/N비가 낮은 국내 하수를 처리할 경우에는 추가적인 탄소원의 공급이 필요하다는 것을 알 수 있으며 COD/N 비를 조절하는 제어 기술이 질소제거를 위한 탈질반응의 효율을 평가하는 기준이 되고 있음을 알 수 있다. COD/N 비의 제어를 위해 산화환원전위(Oxidation-Reduction Potential, ORP)를 이용한 연구가 많이 보고되었으나(김 등, 2005) 주로 연속 회분식 (Sequencing Batch Reactor: SBR) 공정에서 국한되어 적용된다는 한계가 지적 되고 있으며 연속공정에서는 적용사례가 없는 실정이다. 또한 산화환원전위를 이용한 외부탄소원의 농도제어 방법은 하수내의 전해질 및 수질 매개변수의 농도에 아주 민감할 뿐 아니라 하수 흐름을 순간적으로 감지하는 특징을 가지고 있기 때문에 ORP sensor로부터 읽어 들인 측정값을 실시간으로 저장 할 수 있는 시스템의 구성이 필수적이다. 즉 ORP는 용존산소, 유기기질, 미생물의 활성, 독성화합물과 같은 물질들을 감지할 뿐만 아니라, 과부하, 빈부하, 과폭기, 빈폭기와 같은 운전조건들을 감지하는 제어 방법이기 때문에 본 연구에서처럼 ORP meter를 하수처리장에 설치 할 경우에는 ORP sensor로부터 읽어 들인 측정값을 PC에 내장된 PID제어기에 의해 set-point로의 수렴을 위한 출력치 변경 시스템과 변경된 출력치를 이용한 무산소조 외부탄소원 주입 자동제어 시스템을 동시에 구성하여 센서로부터 읽어 들인 측정값을 실시간으로 처리 할 수 있는 종합시스템 구성이 필수적임을 알 수 있다. 특히 측정된 ORP값은 DO농도의 대수값과 직선적 관계가 있음이 밝혀졌기 때문에 다른 수질 매개변수와의 높은 상관성을 예측 할 수 있을 뿐 아니라(Peddie 등, 1990) 프랑스 YFFINIAL 사가 활성슬러지 공정에 적용한 사례에서처럼 ORP에 의한 제어 결과는 우수한 제거효율과 함께 동력비를 20%까지 절감할 수 있음을 보여 주고 있으나 ORP 제어 방법은 낮은 DO농도

의 측정에는 부정확하고, 무산소, 혐기성 상태에서는 단순한 경향만 보여주고 있다는 연구 결과(Charpentier 등, 1989) 등은 ORP 제어 방법을 하수처리장에 적용하기 위한 많은 정보를 제공해 주고 있다.

이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서는 우선, ORP를 이용하여 외부탄소원인 메탄올의 주입을 제어하기 위해 ORP 값과 메탄올의 주입량의 상관관계를 분석하였으며 대표적인 BNR 공정의 하나인 Bardenpho 공정에서 ORP set-point 제어를 통해 메탄올의 자동 주입을 최적화하고 이 결과를 이용하여 대체 탄소원인 RCS를 하수 처리공정에 자동 주입 및 제어 할 수 있는 방법을 연속적으로 연구하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

2.1.1. Bardenpho 공정

부산시에 위치한 J 하수종말처리장내에 Fig. 1과 같은 Bardenpho 공정을 pilot 규모로 설치하였다. 공정은 무산소(1)조, 호기(1)조, 호기(2)조, 무산소(2)조, 호기(3)조 및 침전조로 구성되어 있으며, 유효용적은 각각 0.59 m³으로 설계하였다. 유입수는 1차 침전조 월류수를 이용하였고, 반응조내 MLSS는 2,500 ± 300 mg/L, 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)는 6시간으로 운전하였다.

무산소(1)조는 유입수의 COD에 의한 탈질을 유도하기 위해 탈질 약품을 주입하지 않았으며, 무산소(2)조에는 본 연구의 목적인 외부탄소원을 자동으로 주입하기 위한 장치를 설치하였다. 외부탄소원의 자동 주입 장치는 무산소(2)조에 설치된 ORP meter에서 전송되는 ORP 값을 컴퓨터가 읽고, 컴퓨터에 설치된 PID 제어기의 set-value에 의해 약품 펌프의 회전수를 제어하게 프로그래밍 되었다.

2.1.2. 유입수의 특성

운전기간 동안의 유입수의 특성은 Table 1과 같다. 유입 BOD의 농도는 60~125 mg/L범위이며 평균 110.3 mg/L로 나타났고, TN의 농도는 20.2~42.5 mg/L 범위로 나타나 계절과 시간에 따른 농도범위가 결정되었다. 운전기간 동안 BOD/TN비는 2.7~3.6으로 나타나 유기물질이 부족하여 탈질시 외부 탄소원

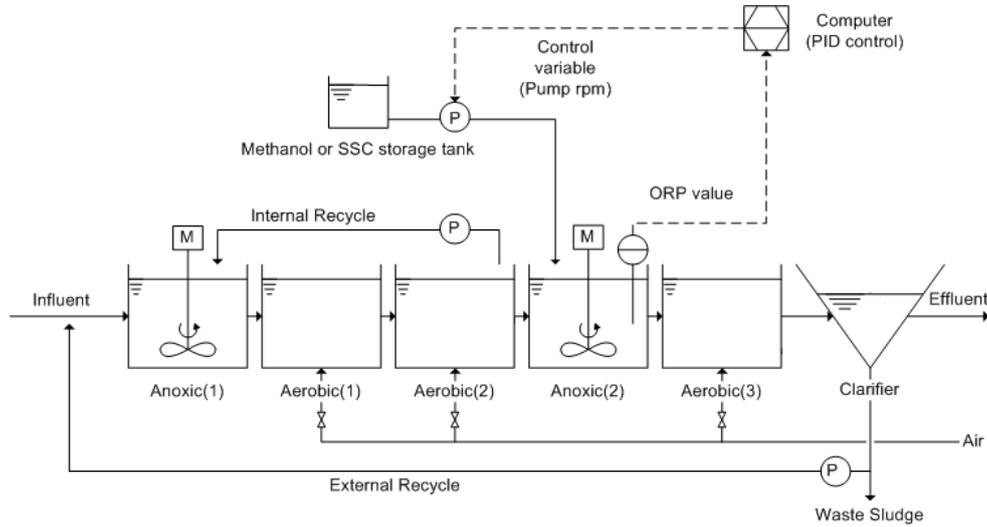


Fig. 1. Schematic diagram of the Bardenpho process used in this study.

의 주입이 필요할 것으로 판단할 수 있으며 유입수내 총인의 농도범위는 2.8~4.6 mg/L로 유입 질소농도범위에 비해 낮은 수준으로 유지되었다.

2.2. 농도분석 방법

TCOD_{Cr}, Alkalinity, TSS, VSS, MLSS는 수질오염 공정시험방법(환경부, 2009)과 standard method(APHA, 2001)에 준하여 측정하였으며, SCOD_{Cr}, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P는 AA3(Auto Analyzer 3, Bran+Luebbe, Germany)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 외부탄소원 주입에 따른 ORP 변화 특성

Fig. 2는 HRT 6시간에서 무산소조(2)에 메탄올을 사용한 외부탄소원을 일정하게 주입했을 때, 주입량에 따른 ORP 곡선을 나타내었다. 여기서 보면, 전체 운전 기간 동안 DO는 0.15 mg/L이하로 일정하게 유

지시킨 조건에서 무산소조(2)에 유입되는 NO₃⁻-N농도, 유기물 부하에 따라 일정 기간 동안에는 ORP의 변동폭은 있었지만 안정화에 필요한 시간 이후에는 일정한 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. 즉 연속적인 모니터링에 의해 COD가 55.4 mg/L, 66.5 mg/L, 100.0 mg/L, 133.0 mg/L, 195.0 mg/L의 농도로 주입될 때, 각각 -75 mV, -81 mV, -148 mV, -160 mV, -200 mV의 일정한 ORP 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있으며 이러한 결과는 김 등(2005)이 밝힌 결과와 일치하고 있다. 아울러 COD 농도에 따라 안정화에 필요한 시간의 차이는 있으나 약 150분에서 500분 정도의 시간이 소요되고 있다는 결과로 부터 무산소조에서 탈질이 정상상태로 도달하는 데 걸리는 시간은 150분~500분 범위에서 결정된다는 결과를 얻을 수 있다. 또한 COD로 나타낸 외부 탄소원의 농도가 높을수록 낮은 ORP 값을 보이고 있어 탄소원의 농도가 높을수록 탈질은 원활하게 일어나고 있음을 보여주고

Table 1. Characteristics of sewage wastewater

Item	pH	SS (mg/L)	BOD (mg/L)	TCOD _{Cr} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	Alk. (mg/L)
Value	7.1~7.6 (7.4)	34.0~148.4 (118.9)	60.0~125.0 (110.3)	92.0~260.0 (171.3)	12.9~39.5 (30.2)	20.2~42.5 (34.8)	2.8~4.6 (3.3)	90.0~320.0 (220.0)

^a() is mean value.

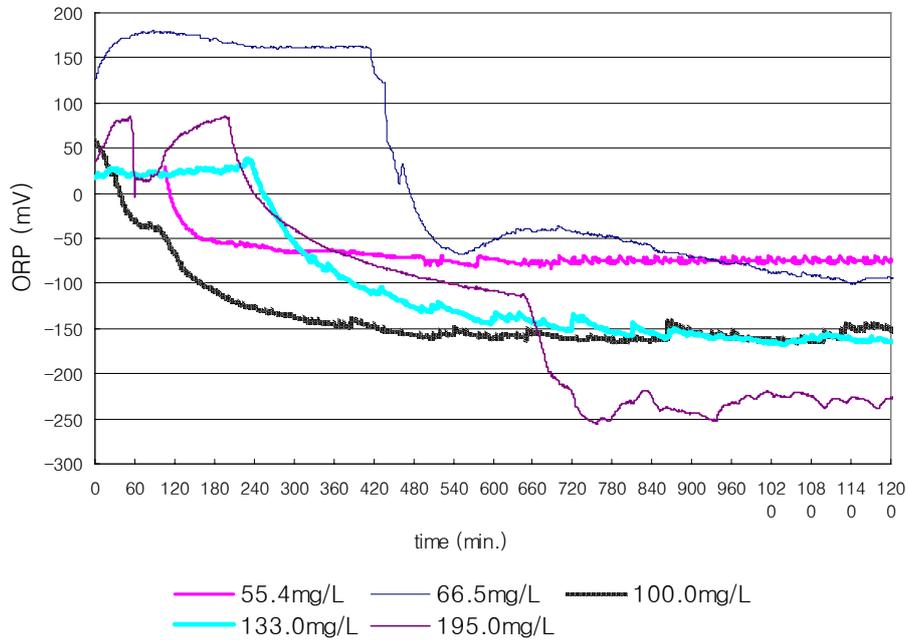


Fig. 2. ORP variation of various external carbon source dosage using methanol.

있기 때문에 요구 수질을 만족하는 외부 탄소원의 주입 농도를 설정할 수 있는 기초 자료로 활용이 가능하다.

Fig. 3에는 외부탄소원 주입량과 ORP값을 선형회기 시킨 결과를 나타내었다. 선형회기의 결과로부터 R²이 0.9724로 값을 나타내 약 97%의 높은 상관관계

를 보이고 있기 때문에 외부탄소원의 주입량을 ORP로서 제어가 가능함을 보여주고 있다.

3.2. Set-point 제어하에서의 ORP 응답특성

Fig. 4는 ORP 값의 set-point에 따른 외부탄소원의 주입 거동을 나타내었다. 제어시스템의 ORP 설정 값

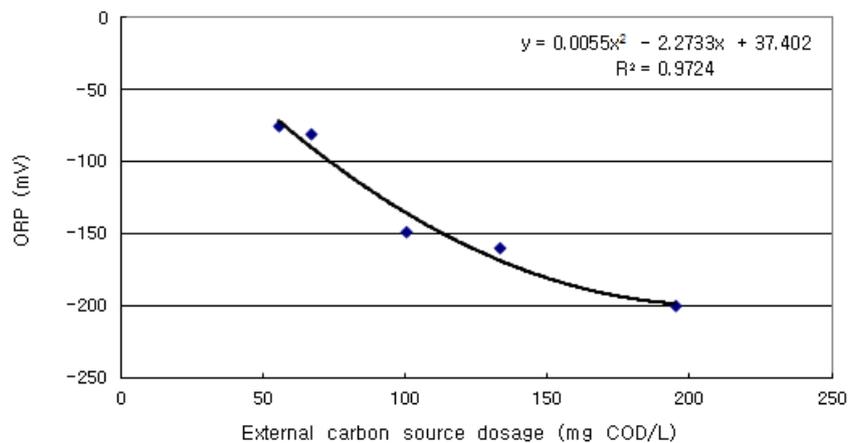


Fig. 3. Relationship of ORP variation according to external carbon source dosage.

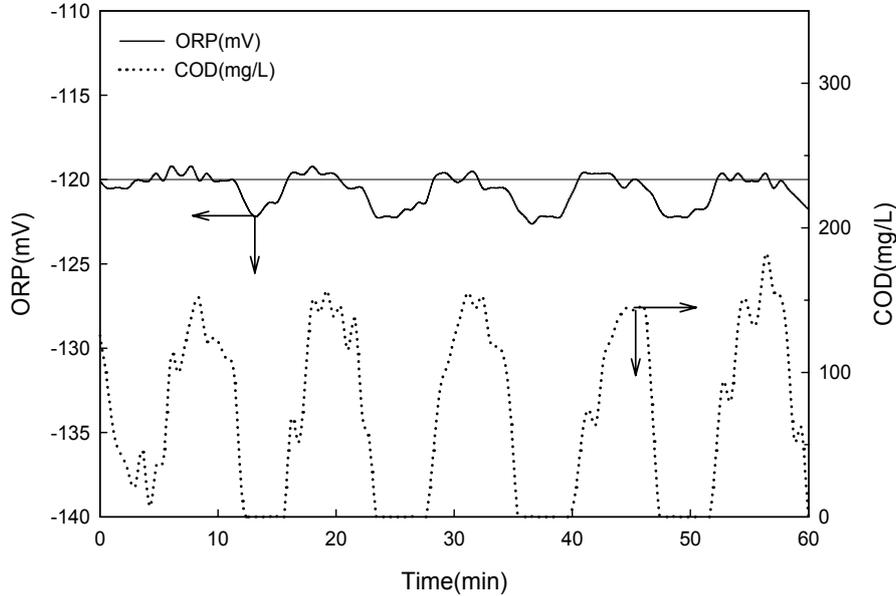


Fig. 4. Behavior of COD dosage as to the ORP set-point of -120mV in the control system.

인 -120 mV를 기준으로 하여 측정값이 -120 mV이하로 감소할 경우에 외부탄소원이 적절히 주입되어 ORP 설정값으로 안정화되고 있으며, 시스템의 응답 주기는 약 10분 간격으로 시스템에 외부탄소원의 주입에 따라 ORP 값이 약 ± 5 mV 이하로서 안정적으로 제어가 이루어짐을 확인하였다.

3.3. set-point 변화에 따른 ORP 응답특성 및 탈질 경향

무산소조에서는 NO_3^- -N의 탈질을 위해 주입되는 외부탄소원의 양과 무산소조로 유입되는 NO_3^- -N의 농도에 따라 탈질 특성이 다를 것으로 예상되기 때문에 본 연구에서는 무산소조에서의 ORP 설정 값을 변화시켜 유입되는 NO_3^- -N의 농도와 유출되는 NO_3^- -N의 농도의 차이로 부터 탈질효과를 비교 평가하였다. Fig. 5에서는 안정상태에서 각기 다른 ORP 값을 set-point로 설정하여 무산소조에서의 탈질경향과 주입되는 외부탄소원의 양을 비교평가 한 결과를 나타내었다.

여기서 보면 제어시스템의 ORP 설정 값을 -120 mV, -100 mV와 -50 mV 로 변화시켰을 때의 탈질 효과는 각각 90%와 87% 및 54%로 나타났다. 이때 주입되는 외부탄소원량은 유입되는 유량대비로 각각 62

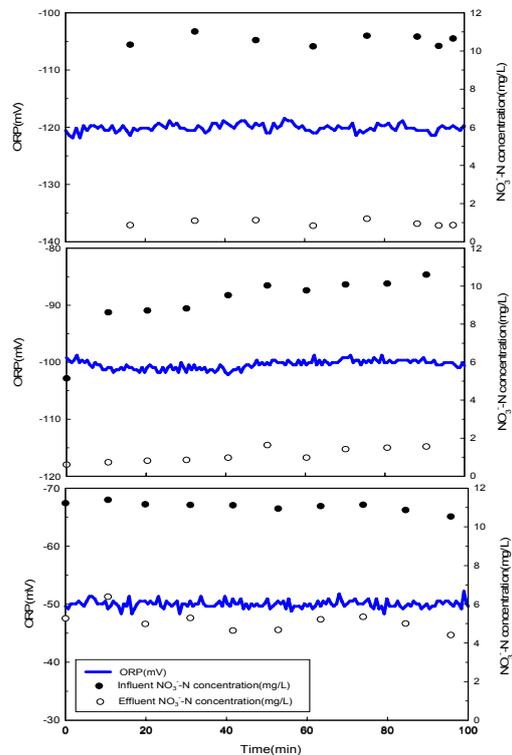


Fig. 5. Denitrification trend at various ORP set-point.

mg/L, 60 mg/L와 52 mg COD/L 였으며, ORP 특성변화에서 해석한 바와 같이 -120mV set-point에서 탈질효과가 가장 우수한 것으로 나타났는데 이는 Watanabe 등(1985)이 밝힌 이론적인 ORP 값과 실측한 ORP 값으로 제시한 경험식으로부터 예측한 내용과 동일한 결과로 확인되었다. 또한 ORP system 의 연속적인 응답을 위해서는 Plisson 등(1996)과 Wareham 등(1993)이 밝힌 바와 같이 실시간으로 응답 특성을 고찰 할 필요가 있음을 알 수 있었다.

3.4. ORP 제어시스템의 응답특성과 NO_3^- -N의 거동

Pilot 규모의 Bardenpho 공정에서 적절한 ORP값을 유지함으로써 자동제어시스템의 현장적용가능성을 평가하고 시스템의 안정성과 재현성을 제시하기 위하여 먼저 외부탄소원 주입량을 75 mg/L의 동일한 양으로 유지하고 무산소조에서의 탈질거동과 ORP 응답특성을 결정 한 후 탈질효과가 가장 우수하다고 판단된 -120 mV로 ORP 절대값을 고정하고 외부탄소원을 자동주입하여 외부탄소원 자동주입 시스템의 효율성을 평가하고자 하였다.

Fig. 6에는 일정량의 외부탄소원 주입(유입유량 대

비 75 mg COD/L)에 따른 무산소조(2)의 유출 NO_3^- -N와 ORP 특성곡선의 거동을 나타내었고 Fig. 7에서는 ORP 설정 값을 활용한 외부탄소원의 주입을 제어한 시스템의 유출 NO_3^- -N와 ORP 특성곡선의 거동을 나타내었다. Fig. 6에서 보면 일정량의 외부탄소원이 무산소조에 주입되었을 경우에는 무산소조로 유입되는 NO_3^- -N 농도에 따라 ORP의 특성곡선과 NO_3^- -N의 유출수질이 유사한 패턴을 보여줄 수 있다. 이는 이전의 연구 결과(Kim 등, 2001; Chen 등, 2002; Akinr과 Ugurlu, 2005)와 같이 유입되는 NH_4^+ -N 농도의 변화와 호기성 반응조에서의 질산화율에 따라 무산소조로 유입되는 NO_3^- -N가 변하며, 이러한 유입수의 NH_4^+ -N의 농도 변화를 무산소조에서 효율적으로 탈질반응을 수행하지 못함으로써 전체 질소제거 시스템의 효율을 감소시키는 결과를 초래하게 됨을 알 수 있고, 유입유량에 대비하여 주입하는 기존의 외부탄소원 주입방식의 한계를 보여주는 결과로 평가된다.

반면에 본 연구의 결과는 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 ORP set-point 제어에 의해 외부탄소원이 자동적으로 조절됨으로써 전체 실험기간을 통해 -120 mV

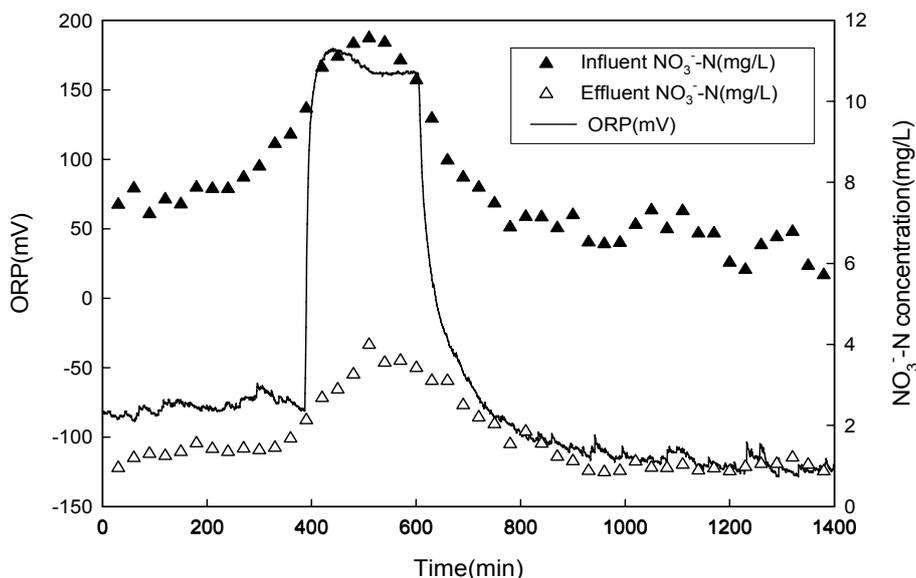


Fig. 6. Daily ORP responses and denitrification trend at fixed external carbon source dosage.

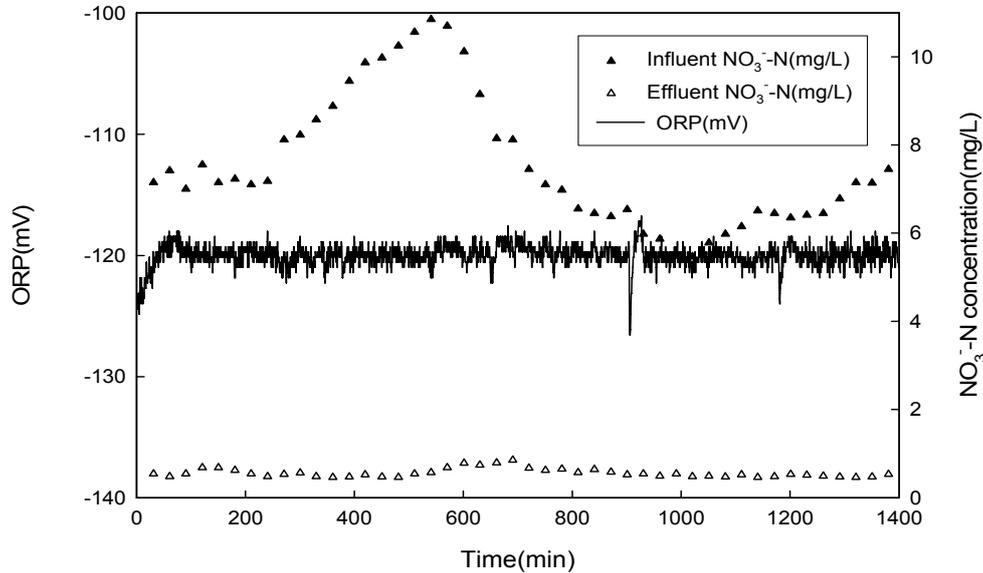


Fig. 7. Daily ORP response and denitrification trend in the control system.

의 안정적인 ORP 특성곡선을 나타내었고, 무산소조에서의 탈질이 원활하게 일어나기 때문에 유출되는 NO₃⁻-N의 농도가 안정적임을 보여주고 있다. 이는 ORP 제어를 통한 외부탄소원 자동주입 시스템의 효과를 명확하게 보여주며 외부탄소원의 실제적인 주입량 또한 평균 60 mg COD/L로 자동제어에 의하지 않은 외부탄소원의 주입 방법에 비해 20%정도의 외부탄소원 절감 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터, 탈질에 필요한 메탄을 비용을 줄이기 위해 다양한 대체 외부탄소원이 이용되고 있는 현실에 비추어 본 연구의 결과를 활용 할 경우 탄소원인 메탄을 뿐만 아니라 다양한 대체 외부탄소원에 대한 ORP set-point 제어 방법이 안정적인 탈질에 기여 할 것으로 판단되기 때문에 자원순환공정에서 얻을 수 있는 RCS를 탈질 공정에 적용하는 추가적인 연구가 진행되고 있다.

4. 결론

COD/N 비가 낮은 하수의 탈질을 위한 외부탄소원의 주입을 제어하기 위해 ORP 제어 방법을 도입하였

으며 다양한 ORP set-value 및 연속 운전을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 제어시스템의 ORP set-point를 -120, -100, -50 mV로 변화시켰을 때의 탈질효과는 각각 90, 87, 54% 이며, 이때 주입되는 외부탄소원의 양은 유량대비 62, 60, 52 mg COD/L로 나타나 -120 mV set-point에서 가장 우수한 탈질효과를 나타내었다.
- 2) 무산소(2)조에서 안정적인 탈질효과를 얻기 위하여 -120 mV set-point에서 운전한 결과, 무산소(2)조에 유입되는 NO₃⁻-N의 변화에 연동성 있게 외부탄소원이 주입됨에 따라, 일정량으로 외부탄소원을 주입하는 모드보다 약 20%의 외부탄소원 절감 효과를 얻을 수 있었으며 탈질효과도 90% 이상으로 나타났다.
- 3) 회분식 반응기에 국한되어 적용되던 ORP를 이용한 외부탄소원의 주입제어를 연속흐름반응기에도 적용이 가능함을 확인 할 수 있었기 때문에

현재 메탄올을 대체할 수 있는 다양한 외부탄소원이 개발되고 있는 추세에 있어 추가 연구 대상인 RCS의 대체 외부탄소원으로서의 적용에 이용 할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 동서대학교 “Dongseo Frontier Project” 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김만수, 박중운, 박철휘, 2005, 가변형 간벽을 이용한 SBR 공정의 실증 pilot 연구, 대한환경공학회지, 27(5), 438-444.
- 이재호, 주동진, 박정진, 신춘환, 2011, Spent sulfidic caustic의 BNR 공정 적용을 위한 최적화 연구, 한국환경과학회지, 20(12), 1617-1624.
- 환경부, 2009, 수질오염공정시험방법.
- Akin, B. S., Ugurlu, A., 2005, Monitoring and control of biological nutrient removal in a Sequencing Batch Reactor, Process Biochem., 40, 2873-2878.
- APHA, 2001, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington, D.C..
- Charpentier, J., Godart, H., Martin, G., Mogno Y., 1989, Oxidation-reduction potential (ORP) regulation as a way to optimize aeration and C, N and P removal: experimental basis and various full-scale examples, Wat. Sci. Technol., 21, 1209-1223.
- Chen, K. C., Chen, C. Y., Peng, J. W., Houg, J. Y., 2002, Real-time control of an immobilized-cell reactor for wastewater treatment using ORP, Wat. Res., 36, 230-238.
- Kim, H., Hao, O. J., 2001, pH and oxidation - reduction potential control for optimization of nitrogen removal in alternating aerobic-anoxic systems, Wat. Environ. Res., 73, 95-102.
- Narkis, N., Rebhun, M., Scheindorf, C., 1979, Denitrification at various carbon to nitrogen ratio. Wat. Res., 13, 93-98.
- Park, J. J., Byun, I. G., Park, S. R., Lee, J. H., Park, S. H., Park, T. J., Lee, T. H., 2009, Use of spent sulfidic caustic for autotrophic denitrification in the biological nitrogen removal process: Lab-scale and pilot-scale experiment, J. of Ind. Engi. Chem., 15, 316-322.
- Park, J. J., Park, S. R., Ju, D. J., An, J. K., Byun, I. G., Park, T. J., 2008, Application of spent sulfidic caustics for autotrophic denitrification in a MLE process and their microbial characteristics by fluorescence in situ hybridization, Korean. J. Chem. Eng., 25(3), 542-547.
- Park, T. J., Lee, K. H., Lee, J. H., 1998, Simultaneous Organic and Nutrient Removal from Municipal Wastewater by BSACNR Process. Korean J. Chem. Eng., 15(1), 9-14.
- Peddie, C. C., Mavinic, D. S., Jenkins, C. J., 1990, Use of ORP for monitoring and control of aerobic sludge digestion, J. Environ. Eng., 116(3), 461-471.
- Plisson-Saune, S., Capdevile, B., Mauret, M., Debuin, A., Baptiste, P., 1996, real-time control of nitrogen removal using three ORP bending point: signification, control strategy and result, Water Sci. Tech., 33(1), 275-280.
- Skinde, J. R., Bhagat, S. K., 1982, Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification. J. WPCF, 54, 370-377.
- Wareham, D. G., Kenneth, J. H., Mavinic, D. S., 1993, real-time control of wastewater treatment system using ORP, Water Sci. Tech., 28(11-12), 273-282.
- Watanabe, S., 1985, Basic studies of an ORP/external carbon source system for the biological denitrification process, Inst. and cont. of Water and Waste Treat. 4th IAWPRC workshop, 27, 641-644.