

## ORP와 pH 측정에 의한 간헐폭기 고도처리 공정 제어의 평가

### State Evaluation of Nutrient Removal in an Intermittent Aeration Process by Monitoring ORP & pH

고광백 · 서준석 \*

Ko, Kwang Baik · Suh, Jun Suk \*

연세대학교 공과대학 사회환경시스템공학부 · \*연세대학교 대학원 도시공학과

Division of Civil & Urban Engineering, College of Engineering, Yonsei University

\*Department of Urban Engineering, The Graduate School, Yonsei University

#### Abstract

In this study, to evaluate the applicability of ORP and pH as process control parameters for an intermittent aeration process, a 200L/d bench-scale plant was installed and operated for 90 days. It was fed with synthetic wastewater which contained  $COD_{Cr}$  : 400mg/L, TN : 40mg/L and TP : 7mg/L. ORP & pH were measured on-line and compared with the variation of nutrient concentrations. As the results, both of the ORP and pH were able to monitor successfully nitrification and denitrification. Bending-points on the ORP curve and peak points on the pH curve corresponded to the termination of nitrification and denitrification. For P uptake and release, pH was the best indicator for performance evaluation. The aerobic pH apex was appeared when P uptake was accomplished and there was a relationship between the P release and pH variation. But the pH curve needed filtering because there were many noises on it. In this study, the shape of the ORP & pH curves were varied as the operating conditions such as aeration rates and organic loads were changed. It allowed the operating states of biological systems to be effectively evaluated. If it is properly managed to show the bending points and peak points clearly, the on-line monitoring of ORP & pH will be a reliable and effective technique for process control of intermittent aeration processes.

**Keywords** : Biological Nutrient Removal, Intermittent Aeration, Process Control, ORP, pH

#### 1. 서 론

최근 국내 하수처리장도 기존의 활성슬러지 공정에서 질소와 인의 처리가 가능한 생물학적 영양염류 처리공정(BNR)으로 바뀌어 가고 있는 추세이다. 그러나 국내에는 아직 이러한 공정에 대한 운전자료와 경험이 부족할 뿐더러 정상상태를 기

준으로 한 설계와 운전은 하수처리장의 동적 변화에 적용하기 어려우므로 적절한 운전을 위해서는 공정의 감시와 이를 통한 제어가 필요하다.<sup>1)</sup> 또한 생물학적 영양염류 처리공정에서 폭기시간을 조절할 경우 더 나은 처리효율과 전력비 절감등의 경제적인 이익까지 얻을 수 있다.

활성슬러지 공정에서는 호기상태에서 DO를 이

용한 제어가 어느 정도 가능하였지만 생물학적 영양염류 처리공정이 도입되면서 무산소와 혐기상대에서는 DO를 이용한 제어가 불가능하였으므로, ORP를 이용한 감시가 도입되었다.<sup>2,3)</sup> 초기에는 질대값을 이용한 방법이 사용되었으나,<sup>3,4)</sup> 후에 이를 보완한 시간에 따른 ORP의 변화를 이용한 기술이 이용되었다.<sup>5,6)</sup> 많은 연구에서 ORP의 bending point를 이용하는 방법이 제안되었는데,<sup>7,8,9)</sup> 최근에는 ORP를 이용하여 탈질을 제어하는 것 또한 제한이 있으며,<sup>10)</sup> ORP에 대한 회의와 함께 pH와 같은 더 나은 인자의 필요성이 제기되었다.<sup>11,12)</sup>

본 연구에서는 간헐폭기 시스템에서의 질소·인 농도 변화와 ORP, pH값과의 상관관계를 밝혀 공정 평가 및 제어인자로서의 ORP 및 pH의 적합성 여부를 판단하고 ORP와 pH감시의 각각의 장단점을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치 및 분석방법

혐기-간헐폭기 공정을 모형실험장치로 구성하여 90일간 운영하였다. 모형실험장치는 아크릴로 제작하여 Fig. 1과 같이 구성하였다. 유입하수는 합성폐수를 사용하였으며 조성은 Table 1에 나타내었다. 하루 처리 유량은 200L로 유입농도의 10배로 농축된 합성폐수와 수돗물이 1:9의 비율로 유입되도록 하였다. 인 방출을 위하여 간헐폭기조 앞에 혐기조를 설치하였으며 HRT는 2시간으로 운전되었다. 간헐폭기조는 HRT가 6시간이었으며, 완전한 질산화와 탈질을 유도하기 위해 4시간은

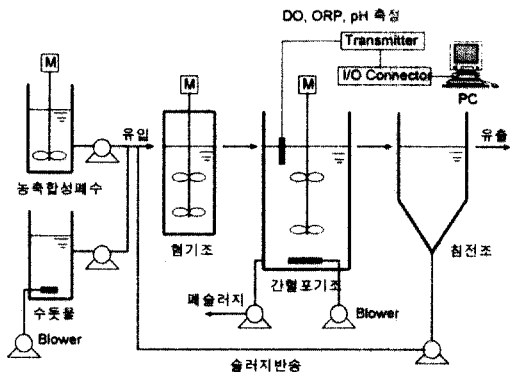


Fig. 1. The schematic diagram of anaerobic-intermittent aerobic process

폭기, 2시간은 비폭기단계로 운전하였다. 침전을 위해서 HRT가 4.2시간의 침전조를 설치하였다. 또한 고형물 체류시간은 10일, 슬러지 반송율은 40%로 유지하였고, MLSS는 3000mg/L에서 4000mg/L 정도로 유지하였다. 슬러지는 경기도 Y하수처리장의 폭기조로 부터 식종하였으며, 폐슬러지는 간헐폭기조에서 배출하였다.

공정이 제대로 운영되고 있는지를 판단하기 위하여 유입수 및 유출수의 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Cr</sub>, TN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, TP, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P, SS, VSS, 그리고 알칼리도를 주기적으로 측정하였으며 각 반응조의 DO, pH, MLSS, MLVSS 및 온도를 수시로 측정하였다. 간헐폭기 반응조내의 ORP, pH변화에 따른 질소·인의 거동을 파악하기 위해 간헐폭기조 1 cycle(6시간)동안의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P를 일정시간 간격으로 측정하였다. 분석은 공정시험법과 Standard Methods에 따라 실시하였다.<sup>13)</sup>

2.2 ORP와 pH의 on-line monitoring

간헐폭기조내의 온도, DO, ORP 및 pH의 변화를 자동으로 측정하기 위하여 간헐폭기조에 센서를 설치하고 각각의 트랜스미터로 연결하였다. 온도와 DO측정에는 WTW사의 Oxi 171기종을 ORP

Table 1. Compositions of synthetic wastewater

성분	농도
Glucose	400mg/L as COD
NH <sub>4</sub> Cl	40mg/L as N
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7mg/L as P
Urea	20mg/L
Bactopeptone	20mg/L
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	230mg/L
NaCl	40mg/L
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	15mg/L
CaCl <sub>2</sub>	15mg/L
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.5mg/L
MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	2mg/L
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	2mg/L
CuSO <sub>4</sub>	2mg/L
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	2mg/L

와 pH의 측정에는 METTLER TOLEDO pH 2100 기종을 사용하였다. ORP 및 pH전극은 주 1회정도 세척하였으며, 문제가 있을 때는 교체하였다. 트랜스미터에서 읽은 신호(4-20mA)를 National Instrument사의 Shielded I/O Connector Block(SCB-68)에서 250Ω의 저항을 걸어 줌으로써 1-5V의 신호로 변환하여 Data acquisition board(AT-MIO-16X)를 통해 컴퓨터로 읽고 저장하였다. 소프트웨어는 Labview 5.1로 제작된 Advanced Data Logger 프로그램을 사용하였다.

### 3. 결과 및 분석

#### 3.1 혐기-간헐폭기 공정의 처리 효율

혐기-간헐폭기 공정이 유기물, 질소, 그리고 인을 안정적으로 처리하는가를 판단하기 위하여 주기적으로 유출수의 유기물과 질소, 인의 농도를 측정하였다.

유출수의 유기물은 공정 운영후 6일 이후부터 안정적으로 배출되는 것으로 측정되었다. 유입 합성폐수의 COD<sub>Cr</sub>은 400mg/L, 유출수의 COD<sub>Cr</sub>은 평균 19.1mg/L로, 평균 95.2%정도의 제거율을 보여 유기물이 양호하게 처리됨을 알수 있었다. 실험기간동안의 유입·유출수의 COD 농도 및 제거율은 Fig. 2와 같다.

유출수의 총질소는 공정 운영후 6일 이후부터 안정적으로 배출되는 것으로 측정되었다. 실험기간동안의 유입합성폐수의 총질소농도는 40mg/L 유출수의 평균 총질소농도는 10.1mg/L로 총질소 제거율은 74.7%였다.

인은 공정 운영후 8일째부터 안정적으로 배출되는 것으로 측정되었는데, 유입합성폐수의 총인농도는 7mg/L, 유출수 총인의 평균 농도는 1mg/L

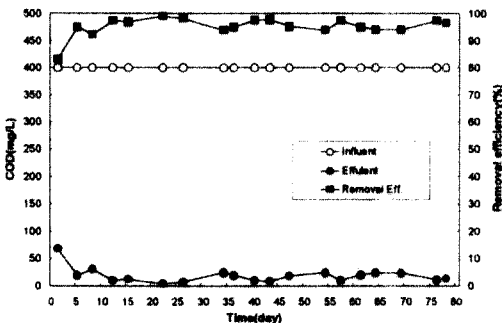


Fig. 2. Removal efficiency of COD

였으며, 제거율은 85.3%로 인제거가 양호하였다.

#### 3.2 질소·인의 거동에 따른 ORP와 pH 곡선의 변화

##### 3.2.1 ORP곡선

간헐폭기조에서의 ORP값은 용존산소, nitrate, nitrite, sulfate등의 농도와 밀접하게 연관된다. 그러므로 간헐폭기조의 ORP값의 변화를 분석함으로써 질산화와 탈질반응의 경과를 짐작할 수 있었다.

Fig. 5는 간헐폭기조내의 질소·인의 농도변화와 ORP곡선과의 관계를 나타낸 것이다. 먼저 0분부터 240분까지는 용존산소가 존재하는 호기조건으로, ORP는 용존산소가 증가하고 질산화가 진행됨에 따라 계속 증가하였다. 이전의 무산소 단계에서 축적된 암모니아성 질소의 질산화가 거의 완결되는 점인 약 120분 경에서 ORP 곡선에 첫 번째 bending point인 ammonia break point가 나타났다. 이 점은 축적된 암모니아성 질소의 질산화가 완결된 후 DO가 급격히 증가하게 되므로 나타

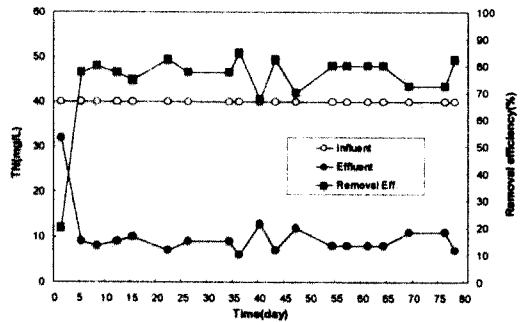


Fig. 3. Removal efficiency of TN

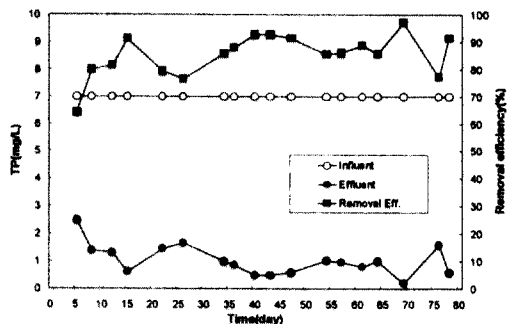


Fig. 4. Removal efficiency of TP

난다. 그러므로 이 점은 질산화가 완결되었다는 좋은 지표가 된다. 이 점을 기준으로 해서 호기단계의 전반부와 후반부 두 구간으로 나눌 수 있다. 전반부는 이전의 무산소 단계에서 축적된 암모니아성 질소의 질산화가 급속히 진행되는 구간이다. 그중 0분에서 20분까지는 폭기에 의한 DO 증가에 의해 ORP가 급격히 증가하였으며 그 이후 ammonia breakpoint까지는 유기물과 암모니아산화에 산소가 소모되면서 DO와 ORP는 서서히 증가하였다. ammonia breakpoint부터 240분까지의 구간은 축적된 암모니아성 질소의 질산화가 완결되고, 유입되는 암모니아성 질소의 질산화만이 진행되는 단계이다. 그러므로 자가영양 박테리아의 성장을 제한하게 되어 질산화 속도는 감소하게 되고, DO와 ORP는 다시 빠르게 증가하였다. 이러한 bending point는 DO곡선에서도 나타났다. 호기상태에서의 ORP 곡선은 DO와 밀접하게 연관되는데, ORP는 DO와 로그 관계인 것으로 연구되었다.<sup>14,15,16)</sup>

$$ORP = a + b \ln[O^2] \quad (1)$$

여기서, a와 b는 시간에 따른 변수

호기 상태에서의 ORP 증가는 nitrate나 nitrite가 크게 변화(0-30mg N/L)하더라도 제한된 증가(30mV)만을 보이지만, DO의 증가에는 대단히 민감하다(DO 0에서 2mg/L 증가시 200mV 증가).<sup>(9)</sup> 2mg/L이상의 높은 DO농도에서는 DO의 작은 변

화는 ORP 곡선에 나타나지 않는다.<sup>(16)</sup> 이는 2mg/L 이하의 DO농도에서만 이러한 bending point가 잘 나타날 수 있음을 의미한다.

폭기가 끝나고 무산소 단계가 시작되는 240분에 ORP곡선에 또 하나의 bending point가 나타났다. 이 점에서는 DO가 급격히 감소하며, 이때부터 ORP는 nitrate나 nitrite의 농도에 의존하게 된다. 즉 무산소 단계에서 nitrate나 nitrite가 환원됨에 따라 ORP는 감소하기 시작한다.

마지막으로, 탈질이 완료되어 더 이상 nitrate나 nitrite가 존재하지 않게 되면, nitrate knee라 불리는 bending point가 나타난다.<sup>(14)</sup> 실험에서는 300분 경에 이러한 bending point가 나타났는데, 이때부터 ORP가 더 급격히 감소했다. 이는 sulfide를 생산하는 sulfate-reduction에 의해 발생하는데, sulfide는 산소가 존재하지 않는 경우에 0.07mg sulfides/L 증가로 100mV의 ORP를 떨어뜨리는 강력한 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.<sup>(9)</sup> 이때부터는 무산소 단계가 아닌 인 용출이 시작되는 사실상의 혐기 단계의 시작이다.

이상 ORP곡선의 세 개의 bending point가 나타나는데, 첫 번째 bending point는 ammonia breakpoint로 질산화가 완료되었음을 나타내며, 두 번째는 DO breakpoint로 이점부터 호기단계가 끝나고 무산소 단계가 시작됨을 알 수 있다. 마지막으로 세 번째 nitrate knee는 탈질이 완료되고 이후부터는 인 용출이 일어나는 점으로 사실상의 혐기 단계의 시작점임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 간헐폭기조내의 질소·인 농도변화와

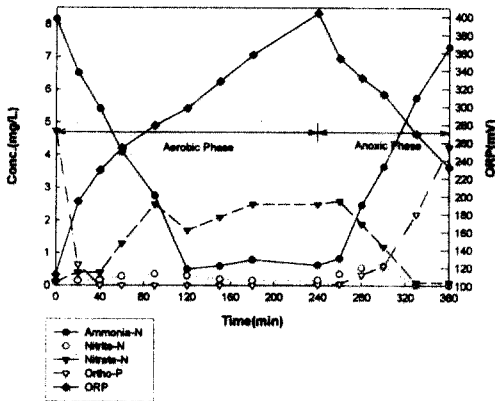


Fig. 5. Nitrogen, ortho-P and ORP variations during one cycle

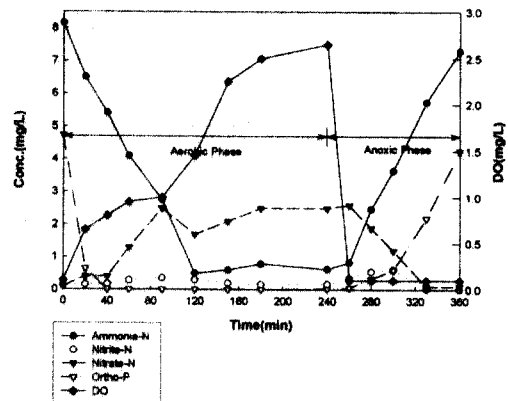


Fig. 6. Nitrogen, ortho-P and DO variations during one cycle

DO의 변화로 질산화가 완료되는 90분에서 120분 사이에 DO곡선에 bending point가 나타났다. 이는 앞서 언급한 듯이, 폭기후 초기 급격히 상승한 DO가 암모니아성 질소가 질산화되는 동안 산소가 소모되므로 폭기후에 DO가 서서히 상승하다가 질산화 완료후에 DO가 다시 빠르게 증가하게 되어 나타난다. 그러므로 ORP곡선에서 여러 가지 원인에 의해 bending point가 나타나지 않더라도 이 DO 곡선에서 나타나는 bending point에 의해 질산화의 완결을 예측할 수 있다. 그러나 이러한 DO값은 기포에 의해서 교란될 수 있으므로, 잘못된 bending point가 나타날 수도 있음에 주의해야 한다.

### 3.2.2 pH 곡선

pH값은 ORP값보다 더 복잡한 요인에 의해 변화한다. Fig. 7은 질소·인 거동과 pH의 변화를 나타내었다. ORP곡선에서는 질산화와 탈질의 경과만을 예측할 수 있었던 반면에 pH곡선에서는 인섭취와 인용출의 경과까지도 예측이 가능했다. 그러나 pH값의 경우는 변화 범위가 그리 크지 않아서, peak point를 발견하는데 어려움이 따를 수도 있다. 호기상태에서 초기 0분에서 20분까지는 폭기가 시작되면서 CO<sub>2</sub>의 탈기와 인섭취의 영향에 따라 pH가 증가하였다. 인섭취가 끝나는 20분경에 pH 곡선에서 첫 번째 peak point인 aerobic pH apex가 나타났는데, 이 이후부터 120분까지는 암모니아성 질소의 질산화에 의해 H<sup>+</sup>가 생성되면서, pH는 감소하였다. 이후 질산화가 완결되

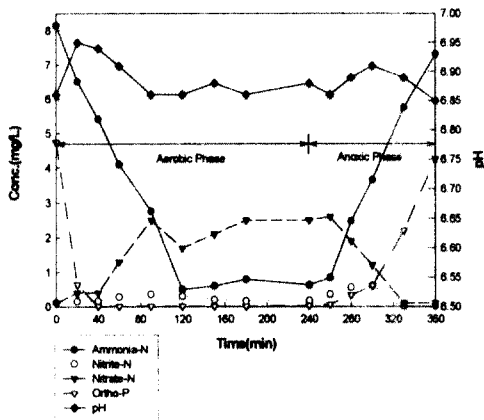


Fig. 7. Nitrogen, ortho-P and pH variations during one cycle

면서 또 하나의 peak point인 ammonia valley가 나타나게 되는데,<sup>(12)</sup> 실험에서는 120분경에 나타나 ORP곡선의 ammonia breakpoint와 일치하였다. 암모니아성 질소의 질산화가 완결된 후 부터는 pH 곡선이 평탄하거나 오히려 상승하는 형태를 나타내게 되었는데, 이는 연속유입되는 암모니아성 질소의 질산화에 의한 pH 감소가 CO<sub>2</sub>탈기나 연속유입되는 인의 섭취에 의한 pH의 증가와 서로 상쇄되기 때문인 것으로 판단된다. 폭기를 중단하고 무산소 상태가 되면, 초기에는 이산화탄소의 생성에 의해 pH가 감소하지만 곧 탈질에 의해 OH<sup>-</sup>이온이 생성되면서 이산화탄소 생성에 의한 pH 감소가 상쇄되고 오히려, pH는 상승하기 시작한다. 그러나 탈질이 끝나는 300분 정도부터는 다시 pH가 감소하기 시작하는데 이로 인하여 pH 곡선의 마지막 peak point인 nitrate apex가 나타나게 된다.<sup>(17)</sup> 실험에서는 300분경에 nitrate apex가 나타났다. 이후 인 용출이 계속되는 동안 pH는 감소하였다.

pH의 peak point의 경우 호기상태에서 인 섭취가 암모니아성 질소의 질산화보다 더 오래 지속될 경우 ammonia valley가 나타나지 않을 수도 있는 등 유입 암모니아성 질소나 인의 농도에 따라 pH 곡선의 형태에 많은 영향을 받게된다.

무산소 단계에서 탈질 이후의 pH 감소는 VFA 생성 또는 인용출과 관계가 있을 것으로 생각되는데 실험에서 나타난 pH 감소와 인용출의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. pH 변화는 여러 가지 생물학적 반응에 의하여 이루어 지지만, 그림과 같이 용출된 인농도의 변화와도 어느정도 관계가 있음을 알 수 있다.

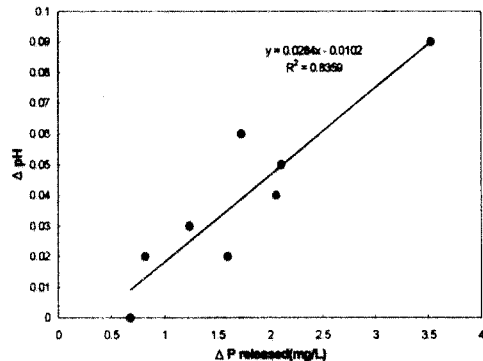


Fig. 8. Relationships between P release and pH changes

3.2.3 ORP와 pH 곡선의 형태에 영향을 미치는 인자

ORP와 pH 곡선의 형태에 크게 영향을 미치는 인자로는 폭기정도, F/M비등을 들 수 있는데,<sup>(16)</sup> 질소의 농도가 높을때는 호기상태와 무산소 상태에서 질산화와 탈질이 완결되지 않아 ORP 곡선의 bending point가 나타나지 않을 수 있다. 이런 경우에 pH 곡선은 단순한 형태로 나타나게 되는데, 호기단계에서는 감소하고 무산소 단계에서는 증가한다. 암모니아성 질소 농도가 낮아서 질산화 반응이 암모니아성 질소의 제한 상태가 되면, ORP 곡선의 ammonia breakpoint가 나타나지 않으며, 잔류산소의 간섭으로 nitrate knee 또한 희미하게 나타난다. pH 곡선의 경우에는 질산화시 pH가 감소하는 경향이 둔화된다. Fig. 9와 Fig. 10은 이전 cycle에서 무산소 단계를 인위적으로 길게하여 암모니아성 질소가 과다하게 축적된 경우의 ORP와 pH 곡선의 형태와 질소 및 인의 농도를 나타내고 있다. 이 경우 무산소 단계에서 과다 축적된 암모니아성 질소가 호기단계에서 질산화가 완결되지 못하여 ORP곡선이나 pH곡선에 ammonia breakpoint와 ammonia valley가 나타나지 않았다.

과폭기 상태에서는 호기단계에서의 용존산소가 급증한다. 이러한 상태에서는 ORP곡선의 ammonia breakpoint가 나타나지 않을 수 있다. 유출수의 처리상태는 좋을지 몰라도 최적의 상태는 아니다. 반면 폭기가 적게 되는 상태에서는 처

리효율이 나쁘다. 암모니아성 질소의 농도가 증가하고, 질산화 미생물들의 농도가 약간 감소한다. 축적된 암모니아성 질소가 호기단계에서 제거되지 않으므로, ORP 곡선의 ammonia breakpoint가 나타나지 않는다.

pH 곡선에서는 호기단계에서는 계속 감소한다. 또한 무산소 단계에서 SCFA가 부족한 경우에는 탈질 반응이 둔화되어 nitrate knee가 나타나지 않을수도 있다. 이와 같이 여러 가지 영향으로 인해 질산화 혹은 탈질반응이 방해받아 ORP 혹은 pH 곡선이 정상적으로 나타나지 않는 경우에는 폭기량 변화나 유입부하의 조절 등의 적절한 대책이 필요하다.

3.3 ORP와 pH의 On-line Monitoring

3.3.1 ORP와 pH 곡선의 Bending Point 검출

Labview에 의해 모니터링된 한 cycle 동안의 ORP와 pH를 Fig. 11에 나타내었다. ORP곡선의 ammonia breakpoint가 폭기 160분에, nitrate knee가 무산소 300분에 나타나는 것을 확인할 수 있지만, 실제로 이를 컴퓨터 프로그램에 의하여 검출해 내는 것은 복잡한 과정을 거쳐야 한다. pH 곡선의 aerobic pH Apex가 호기 20분에, ammonia valley가 호기 160분에, 그리고 nitrate apex가 무산소 300분에 나타났으나, pH 곡선에서는 noise가 많이 나타나므로 역시 컴퓨터 프로그램에서 검출하는 것이 쉽지 않다.

곡선에 노이즈를 제거하는 필터링 방법에는 여

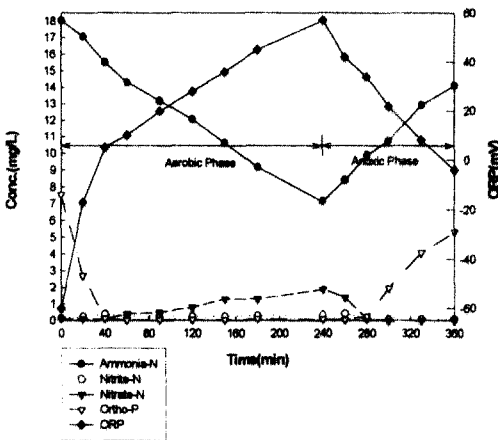


Fig. 9. Nitrogen, ortho-P and ORP variations when Ammonia-N accumulation occurred

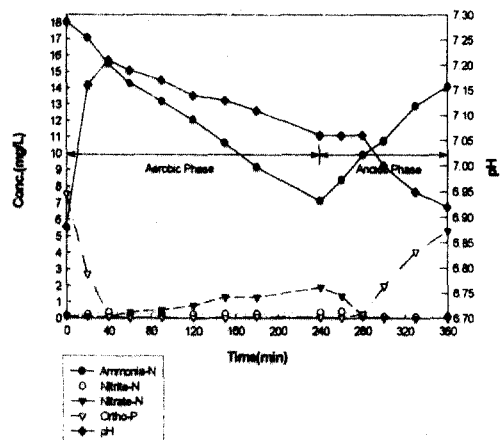


Fig. 10. Nitrogen, ortho-P and pH variations when Ammonia-N accumulation occurred

러 가지가 있고, 크게 나누면 하드웨어 필터링과 소프트웨어 필터링이 있는데 각각의 장단점이 있다. 하드웨어 필터링은 선명하며 거의 실시간에 가까운 값을 나타내지만, 부가적인 장비를 필요로 하는 단점이 있다. 반면 소프트웨어 필터링은 별도의 장비를 필요로 하지 않지만 노이즈가 많은 경우에는 실제 시간보다 약간 늦게 데이터를 나타내게 된다.

Fig. 12는 ORP와 pH곡선을 필터링한 그래프이다. 여러 가지 필터링 방법중에서, 아래의 경우는 평균값을 이용해 필터한 경우이다. 그러므로 10여분 정도 시차가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

pH 곡선의 경우 필터링만으로도 peak detector와 같은 프로그램을 사용하여 ammonia valley나 nitrate apex와 같은 점을 찾아낼 수 있다. 그러나 ORP 곡선의 bending point는 Fig. 13과 같이 곡선

을 미분하여 bending point가 peak로 나타나도록 하였다.

### 3.3.2 ORP와 pH 감시에 의한 공정운영

ORP와 pH 곡선의 bending point는 간헐폭기조 운영에 따라 나타나지 않는 경우도 있는데 뚜렷한 bending point를 나타나게 하기 위해서는 간헐폭기조 운영에 세심한 주의가 필요하다. ORP probe가 오염되면 ORP의 변화율과 변화범위가 상당한 영향을 받게 된다. 이는 bending point 검출에 영향을 끼치게 되므로 ORP나 DO probe의 적절한 관리가 고려되어야 한다. Fig. 14는 공정운영 12일째의 DO, ORP, 그리고 pH를 모니터링한 그래프이다. 간헐폭기조가 정상적으로 운영되고, sensor의 청결도가 우수한 경우 DO, ORP, 그리고 pH의 데이터가 양호하게 나타나고 있는 것을 알 수 있다.

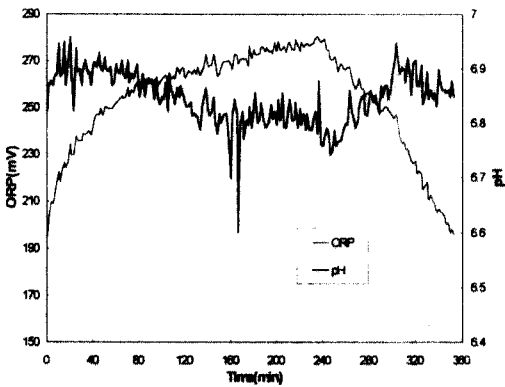


Fig. 11. ORP and pH data logged by LabVIEW

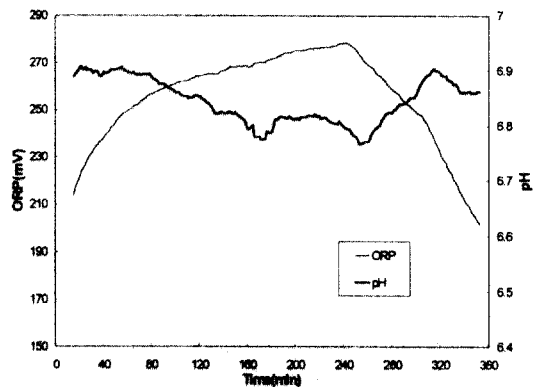


Fig. 12. Filtered ORP and pH data

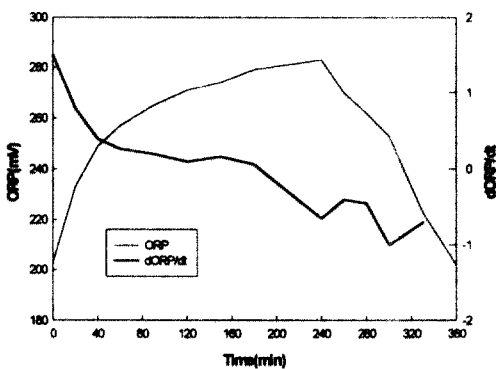


Fig. 13. Variations of ORP and dORP/dt

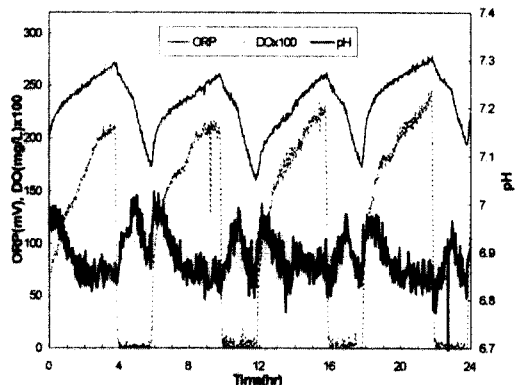


Fig. 14. DO, ORP and pH variations during 24 hours

Fig. 15와 16은 반응조 운영후 한달간의 ORP와 pH 곡선을 기록한 것이다. 두 그래프 모두에서 운전 시작후 약 10일(SRT) 경을 지나면서 그래프 경향이 일정하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. pH 곡선의 경우 운전 10일 이후에는 거의 비슷한 형태와 비슷한 수치를 나타내었으나 ORP값의 경우 반응조 상태에 따라 값의 범위가 달라짐을 알 수 있었다.

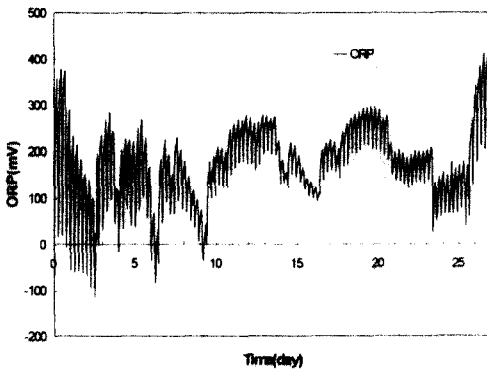


Fig. 15. Variations of ORP during 4 weeks

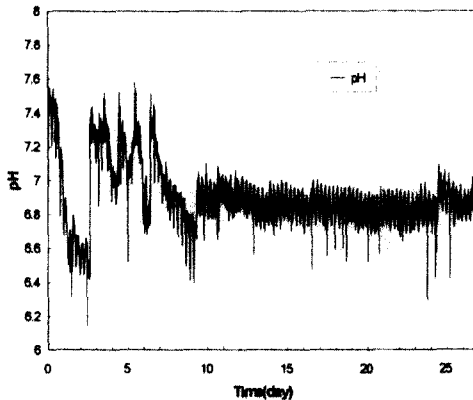


Fig. 16. Variations of pH during 4 weeks

4. 결 론

본 연구에서는 ORP와 pH 측정을 통해 간헐폭기공정에서 질소 및 인의 거동을 예측하여 이를 공정제어변수로 이용할 수 있는지를 판단하기 위해 간헐폭기조에서의 연속으로 자동측정된 ORP

와 pH를 간헐폭기조내의 질소 및 인 농도와 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 간헐폭기조의 ORP를 연속적으로 자동 측정 한 결과 한 cycle 동안의 ORP 곡선에서 세 개의 bending-point가 나타났다. 질산화가 완료되어 암모니아성 질소의 농도가 크게 감소하는 지점에서 ammonia breakpoint가 나타났으며, 호기상태에서 무산소 상태로 전환되는 점에서 DO breakpoint가 나타났다. 그리고 탈질이 끝나 질산성 질소의 농도가 감소하는 점에서 nitrate knee가 나타났다.

2. pH 곡선의 경우 세 개의 peak point가 나타났다. ORP 곡선에서 ammonia breakpoint가 나타난 점에서 ammonia valley가 nitrate knee가 나타난 점에서 nitrate apex가 발견되어 질산화와 탈질의 진행을 예측할 수 있었으며, 인 섭취가 완료되는 점에서 aerobic pH apex가 나타나 인 제거의 경향도 예측이 가능했다.

3. ORP 곡선이 질산화와 탈질의 경향만 예측할 수 있었던 반면, pH 곡선을 통해서도 인 섭취와 용출의 경향까지도 예측이 가능하여 pH 곡선이 더 우수한 제어변수인 것으로 판명되었다. 그러나 pH 곡선의 경우 변화폭이 적고 noise가 많아 정확한 peak point를 발견하기 위해서는 곡선의 필터링이 요구되었고 이산화 탄소 탈기나 인섭취의 영향에 따라 ammonia valley가 명확히 나타나지 않기도 하였다.

4. ORP와 pH 곡선은 폭기정도나 오염물 부하에 따라 bending-point나 peak point가 나타나지 않는 경우도 있었다. 특히 무산소 단계가 길어져 암모니아성 질소가 축적되면 폭기 단계에서 질산화가 완결되지 않아 ammonia breakpoint 나 ammonia valley가 나타나지 않았다.

5. ORP와 pH 곡선 모두 운전시작 후 10일(SRT)이 지난 후에는 일정한 경향을 나타내었다. ORP 곡선은 DO 농도나 반응조 상태에 따라 큰 변화를 보인 반면, pH 곡선은 변화폭이 적고 안정적이었다.

이상의 결론을 통해 ORP와 pH 두 변수는 각기 장단점을 갖고 있으며, 이를 적절히 적용하면 효율적인 제어가 가능하다고 판명되었다.



## 감사의 글

본 연구는 (주)수 엔지니어링 & 컨설팅의 연구비 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Vassos, T. D. Future directions in instrumentation, control and automation in the water and wastewater industry. *Wat. Sci. Tech.*, 28(11-12), 9-14 (1994).
2. Lo, C. K., Yu, C. W., Tam, N. F. Y. and Traynor, S. Enhanced nutrient removal by oxidation-reduction potential(ORP) controlled aeration in a laboratory scale extended aeration treatment system. *Water Res.*, 28(10), 2087-2094 (1994).
3. Charpentier, J., Martin, H. G. and Mogno, Y. 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. Tech.*, 21(10/11), 1209-1223 (1989).
4. Héduit, A. Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique des eaux. *Etudes ressources en eau CEMAGREF*, 1 (1989).
5. Sasaki, K., Yamamoto, Y., Tsumura, K., Hatsumata, S. and Tatewaki, M. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in intermittently aerated 2-tank activated sludge process using DO and ORP-bending-point control. *Wat. Sci. Tech.*, 28(11-12), 513-521 (1993).
6. Lefevre, F., Audic, J. M. and Bujon, B. Automatic regulation of activated sludge aeration-single-tank nitrification-denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, 28(10), 289-298 (1993).
7. Wareham, D. G., Hall, K. J. and Mavinic, D. S. Real-time control of wastewater treatment systems using ORP. *Wat. Sci. Tech.*, 28(11-12), 273-282 (1993).
8. Wouters-Wasiak, K., Héduit, A., Audic, J. M. and Lefevre, F. Real-time control of nitrogen removal at full scale using oxidation reduction potential. *Wat. Sci. Tech.*, 30(4), 207-210 (1994).
9. Plisson-Saune, S., Capdevile, B., Mauret, M., Debuin, A. and Baptiste, P. Real-time control of nitrogen removal using three ORP bending points: signification, control strategy and results. *Wat. Sci. Tech.*, 33(1), 275-280 (1996).
10. Csikor, Z., Czako, L., Mihaltz, P. and Hollo, J. Complete nitrogen removal from waste and drinking water in a fluidized-bed bioreactor. *Food Sci. Technol. Int.* 2(3), 165-171 (1996).
11. Hao, O. J. and Huang, J. Alternating aerobic-anoxic process for nitrogen removal: process evaluation. *Wat. Env. Res.*, 68, 83-93 (1996).
12. Al-Ghusain, I. A., Huang, J., Hao, O. J. and Lim, B. S. Using pH as a real-time control parameter for wastewater aerobic/anaerobic sludge digestion. *J. Envir. Engrg. ASCE*, 121(3), 225-235 (1994).
13. APHA, AWWA, WPCF *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 17 Eds., APHA (1989).
14. Peddie, C. C. and Mavinic, D. S. A pilot scale evaluation of anaerobic-anoxic sludge digestion. *Can. J. Civ. Eng.*, 17, 68-78 (1990).
15. Chang, C. H. and Hao, O. J. Sequencing batch reactor system for nutrient removal: ORP and pH profiles. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 67, 27-38 (1996).
16. Paul, E., Plisson-Saune, S., Mauret, M. and Cantet, J. Process State Evaluation of Alternating Oxidic-Anoxic Activated Sludge Using ORP, pH and DO. *Wat. Sci. Tech.*, 38(3), 299-306. (1998).
17. Al-Ghusain, I. A. and Hao, O. J. Use of pH as control parameter for aerobic/anaerobic sludge digestion. *J. Envir. Engrg. ASCE*, 121(3), 225-235 (1995).