실규모의 고도처리공정에서 NADH변화 유형과 이를 활용한 공정제어

김한래 · 조종복* · 조일형 · 이진우 · 장순웅 · 이시진†

경기대학교 환경공학과, *(주)아쿠아테크
(2008. 10. 17. 접수/2008. 11. 2. 수정/2008. 12. 7. 채택)

NADH Variation and Process Control with NADH Fluorometer in Full Scale Biological Nutrient Removal Process

Han-Lae Kim · Jong-Bok Cho* · Il-Hyoung Cho · Jin-Woo Lee ·

Soon-Woong Chang · Si-Jin Lee†

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University

*AquaTech, Co., Ltd.

(Received October 17, 2008/Revised November 2, 2008/Accepted December 7, 2008)

ABSTRACT

In this study, we investigated the possibility of auto control and the proper operating factors in the BNR(Biological Nutrient Removal) process using an NADH(Reduced Nicotinamide Adenine Dinucleotide) fluorometer, which characterized the emitted fluorescence when activated by flashes of UV light at 460 nm. In terms of finding adequate operating parameters, results indicted that nitrification efficiency decreased in the controlled DO while denitrification efficiency decreased in the controlled pH. The above results indicated that controlled operating condition after combination with NADH, DO and pH was resonable. Result obtained from the correlation between NADH and pH showed that variation trend of influent loading was similar to those of NADH and pH, and also the variation cycle was repeated on a daily basis. Consequently, this result showed the increase of BOD loading caused the nitrification efficiency to decrease because air-flow, required for nitrification, was reduced, and so the NADH value was increased. From these results, it is possible to use NADH flourimetry to assess the variation of organic load and nitrification efficiency in the case of small change in influent pH such as in sewage and also to handle and operate the load variation in the auto control system using the NADH fluorometer.

Keywords: auto control, BNR, fluorometer, NADH, nitrification

I. 서 론

NADH는 효소를 도와 반응속도를 증진시키는 조효소(Coenzyme)의 환원된 형태로 세포의 대사작용과 세포합성에서 전자 운반체로서 중요한 역할을 수행한다.¹⁾ 이와 같은 NADH는 Fig. 1과 같이 340 nm의 UV를 조사하면 460 nm의 파장에서 발광하는 특성을 가지고 있으나 NAD⁺는 460 nm에서 발광하지 않는 특징을

가지고 있다.²⁾

이처럼 NADH와 NAD⁺는 세포내에서 수시로 변화되는 데, NADH/NAD⁺의 비율은 세포에서의 전자공여체와 전자수용체의 균형을 나타내는 것으로 알려져 있다.³⁾ 즉, 전자공여체가 충분한 경우(혹은 전자수용체가 부족한 경우)에는 높은 NADH/NAD⁺의 비율을 나타내고, 전자공여체가 부족한 경우(혹은 전자수용체가 충분한 경우)에는 낮은 비율을 나타내게 된다.⁴⁾

하수처리과정에서는 Fig. 1과 같이 혐기, 호기, 무산소상태에 따라 전자수용체가 다르기 때문에 NADH의 측정결과는 Fig. 2에서처럼 매우 상이하다.⁵⁾ 이와 같은 NADH의 특성을 이용할 경우 무산소상태로부터 혐기

†Corresponding author: Environmental Engineering,
Kyonggi University
Tel: 82-31-255-9739, Fax: 82-31-254-4905
E-mail: sjlee@kyonggi.ac.kr

Fig. 1. Electron acceptor according to various state.

Fig. 2. NADH fluorescence level according to various reactor state.

상태로의 전환시점을 파악하거나 질소산화물의 소멸순간 등을 파악할 수 있다.^{6,7)}

NADH제어를 이용한 수처리공정은 생물 세포 내에 존재하는 NADH라는 효소물질 측정 기술을 이용하여, DO를 0.2~0.6 mg/l로 낮게 유지하면서 단일 반응조에서 질산화와 탈질을 동시에 실현시켜 질소를 제거하는 기술이다.⁸⁾ 간헐포기공정에 NADH바이오센서를 설치하여 본 결과, 슬러지의 NADH농도는 산소 농도와는 반대로 변화하는 것을 뚜렷이 볼 수 있다.⁹⁾

DO 농도가 0 mg/l인 경우나 무산소상태에 노출되는 플록은 혼합액의 DO 농도, 플록 크기, 산소흡률에 영향을 미치는 유기물과 암모니아성 질소의 부하와 같은 사항에 영향을 받는다.

Rittman과 Langeland(1985)은 도시하수처리에 사용된 활성슬러지 시스템에서 0.5 mg/l 이하의 DO 농도와 25시간 이상의 체류시간으로 질산화와 탈질화에 의한 질소제거가 90% 이상 이루어진 것으로 보고하였으며, 확실한 호기성 상태에서 탈질이 일어나는 활성슬러지

시스템의 종류와 DO 농도를 Table 1과 같이 제시하였다.¹⁰⁾

또한 상당한 양의 질소제거가 무산소조의 구별이 없는 단일 활성슬러지 공정에서 관찰되고 있으며, 기계적인 표면포기기에 의해 교반과 포기가 이루어지는 질산화조에서 상당량의 질소가 제거되고 있음을 보고하였다.¹¹⁾ 이처럼 단일반응조의 슬러지 플럭내에서도 내부·외각에 따라 서로 다른 반응이 진행될 수 있으며, 이와 같은 상태에서 수중의 산소 농도가 감소하거나, 슬러지 플럭의 산소 소비량이 증가한다면 플럭내부의 무산소 부분은 더욱 커질 것이며 외각부는 얕아지게 될 것이다. 이럴 경우 전자수용체인 산소가 감소함에 따라 미생물의 NADH농도는 증가하게 되며 측정되는 NADH의 형광도도 증가하게 된다. 이처럼 미생물의 대사상태에 따라 변화되는 NADH를 측정하여 제어할 수 있는 기술은 하수처리시설을 운전하는 데 있어 보다 정확하고 유용한 운전지표를 제공해 줄 수 있다.

최근에는 NADH형광도를 측정하여 생물반응조 미생물 대사상태의 특성이나 미생물량을 측정하는 용도로도 활용되고 있다.¹²⁾ 또한, 낮은 DO로 운전하는 폐수 처리공정에서 운전 DO의 변화에 따른 슬러지 침강성과 NADH의 변화를 통해 NADH가 중속 영양미생물의 활성도를 나타내는 지표로 활용될 수 있는 지를 살펴본 사례도 있다.¹³⁾

NADH를 이용한 하수처리공정은 기존의 용존산소(DO, Dissolved Oxygen), 산화환원전위(ORP, Oxidation Reduction Potential)를 이용한 공정에 비해 미생물의 상태를 직접 모니터링할 수 있다는 장점이 있으며, 이를 통해 정확한 제어가 가능하게 되었다. 그러나 지금까지 수리학적 체류시간(HRT, Hydraulic Retention Time)이 긴 산화구공정에 주로 적용되어 부지면적의 증가 및 하수처리비용이 증가되는 문제가 있었다. 또한 HRT가 긴 처리장의 운전 경험치를 국내와 같이 HRT가 짧은 처리장에 그대로 적용하는 데는 무리가 있었다. 따라서 짧은 HRT를 가진 하수처리장에 NADH를 적용하기 위해서는 NADH의 적정 설치위치에 대한 검토와 일간 시간대별 NADH의 변화특성을 파악하여 적정 운전방향을 설정할 필요가 있다. 또한 DO 및 pH와 같은 기존 운전인자와의 조합을 통해 짧은 HRT에 맞는 적정 운전인자를 도출할 필요가 있다.

II. 연구방법

1. 실험장치

NADH측정장치를 이용한 하수고도처리공정은 Fig. 3

Table 1. DO concentration in activated sludge system for aerobic denitrification

Process	DO concentration
Four-channel oxidation ditch	0.3~0.8 mg/l
Activated sludge	0.5 mg/l
Semi-batch activated sludge	0.3~1.5 mg/l

Fig. 3. Air control schematic diagram of BNR process with NADH fluorometer.

에서 볼 수 있듯이 부하변동에 따라 변화되는 NADH 값을 실시간 측정하여 공기량을 조절하므로써 질소를 제거하는 방식이다. 슬러지 플럭의 단면도를 보면 외각부의 호기성 부분과 중심부의 무산소 부분을 볼 수 있다.¹⁴⁾ 만약 수중의 산소 농도가 감소하거나, 슬러지 플럭의 산소 소비량이 증가한다면 플럭 내부의 무산소 부분은 더욱 커질 것이며 외각부는 얇아지게 될 것이다. 이때 미생물의 NADH 농도는 증가하며 따라서 모니터에 검출되는 NADH의 형광도도 증가하게 된다. 따라서 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 수중의 DO농도가 감소하거나 플럭 내에서 DO소비량이 증가하게 되면 플럭 중심부의 무산소 부분이 증가하게 되며, NADH량도 증가하게 되고, 반대로 DO농도가 증가하게 되면 호기성인 외각부가 두꺼워지면서 NADH량은 감소하게 된다.⁹⁾

공정의 주요구성은 NADH측정장치, 송풍기, PLC (Programmable Logic Controller)로 되어 있으며, 실규모 처리장의 포기조 1지 규격은 폭 19 m, 길이 76 m, 유효수심 4.5 m로 2지를 1계열화하여 운전하였다.

또한 본 연구에 이용된 NADH측정장치는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 스테인레스재질의 원통형 이중방수구조로 되어 있어 수중침적이 가능하며, 내부에는 NADH의 측정을 위해 340 nm의 UV를 조사할 수 있는 광원부와 460 nm에서 형광의 검출이 가능한 검출부가 설치되어 있다.

NADH의 크기는 직경 200 mm, 길이 740 mm이며, 그림에 표시된 원형부분은 미생물에 UV빛을 조사하고

Fig. 4. NADH fluorometer used in this study.

미생물이 발광하는 형광을 받아들이는 통로를 나타낸 것이며, 측정장치는 미생물의 부착으로 인한 감도저하를 방지하기 위해 약 2~4주에 1회씩 세척을 실시하였다. NADH측정장치로부터 측정된 값은 4~20 mA의 전기적 신호로 전환된 후 PLC로 실시간 전송되어 송풍량을 조절하는 공정제어지표로 활용되었다.

2. 실험방법

본 연구는 1차 침전지 상등수를 유입수로 하였으며, 약 120 일간의 순운 및 사전 시운전과정을 거친 후 처리공정이 안정된 상태에서 약 180일간 운전하였다. 연구기간동안의 수질특성 및 운전조건의 변화는 Table 2와 같다.

본 연구에서는 그동안 개별 운전지표로 활용되어온 NADH, DO, pH를 대상으로 단독제어시와 조합제어시의 질소처리 특성에 대한 실험을 수행하였으며, 질산화과정을 모니터링하기 위한 지표로서 NADH와 pH가 활용될 수 있는지를 파악하기 위하여 일간 시간대별 변화유형을 분석하였다.

또한 NADH의 적정 설치위치를 결정하기 위해 전체 포기조를 6개 지점으로 구분하여 각 지점에서의 4개 수심별 NADH값을 측정하였다. 각 지점별 측정은 수심 1.0 m를 기준으로 하였으며, 본 연구에서 NADH측정장치에 의해 측정된 NADH값은 BPA(Biological Potential Activity)라는 단위로 표시되었는데, 이는 실온, 대기압 하에서 1 ppb의 coumarine이 존재하는 증류수의 형광도 세기를 말한다.¹⁾

III. 결과 및 고찰

1. 포기조 위치별 NADH값 특성

NADH측정장치의 적정 설치위치를 결정하기 위하여 우선 포기조를 6개 지점으로 구분하였으며, 각 지점의 NADH값을 측정 한 결과는 Fig. 5와 같다. 지점 1의 경우 포기조 유입하수와 반송슬러지, 내부순환슬러지가

Table 2. Operating conditions in this study

Operating Condition														
Item			August		September		October		November		December		January	
			min.~max.		min.~max.		min.~max.		min.~max.		min.~max.		min.~max.	
			(avg.)		(avg.)		(avg.)		(avg.)		(avg.)		(avg.)	
Q _{in}	m ³ /d	54,270~62,900 (57,151)		49,527~58,821 (54,644)		45,244~63,084 (56,723)		55,670~60,413 (58,292)		54,254~61,216 (57,478)		50,617~61,389 (56,411)		
Q _w	m ³ /d	125~2,063 (740)		428~839 (567)		473~958 (672)		365~1,600 (622)		473~728 (601)		488~627 (582)		
MLSS	mg/l	1,570~2,350 (2,102)		1,690~2,260 (1,851)		1,760~2,300 (1,960)		2,090~2,580 (2,295)		2,190~2,640 (2,469)		2,460~2,730 (2,595)		
F/M ratio (gBOD/gMLSS.d)	d ⁻¹	0.110~0.318 (0.200)		0.132~0.491 (0.259)		0.186~0.408 (0.285)		0.093~0.304 (0.223)		0.144~0.315 (0.214)		0.150~0.266 (0.211)		
HRT	hr	5.0~5.7 (5.5)		5.3~6.3 (5.7)		4.9~6.9 (5.5)		5.2~5.6 (5.4)		5.1~5.8 (5.4)		5.1~6.2 (5.5)		
SRT	day	2.9~42.2 (12.3)		5.9~19.7 (12.2)		4.4~33.0 (8.9)		5.1~21.5 (9.2)		7.1~12.3 (8.5)		7.8~11.6 (9.1)		
Temp.	°C	23.2~26.5 (25.7)		24.7~26.6 (25.3)		22.4~24.9 (24.0)		18.0~22.4 (20.0)		14.4~17.8 (16.2)		13.8~15.1 (14.3)		
Result														
Item			Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent
BOD ₅	mg/l	46.8	2.4	52.6	2.7	68.7	3.6	47.1	2.4	76.8	5.5	95.1	5.1	
		~150.0	~6.4	~190.1	~9.9	~172.0	~11.5	~172.0	~12.7	~163.0	~15.1	~148.9	~18.9	
		(95.0)	(4.4)	(113.9)	(5.6)	(127.4)	(6.6)	(114.2)	(7.4)	(119.4)	(10.4)	(126.2)	(11.2)	
COD _{Mn}	mg/l	38.6	3.5	43.0	8.7	44.9	7.6	53.0	9.6	45.2	9.9	55.7	9.8	
		~82.0	~10.9	~88.0	~12.2	~86.0	~14.5	~80.2	~18.2	~88.0	~17.0	~88.6	~20.4	
		(57.5)	(8.8)	(69.7)	(10.4)	(70.6)	(11.1)	(65.9)	(12.7)	(70.0)	(13.3)	(70.8)	(14.0)	
SS	mg/l	48.0	1.5	32.0	1.5	60.0	2.0	54.0	4.0	58.0	4.5	58.0	6.0	
		~96.0	~9.5	~92.0	~8.0	~92.0	~13.5	~136.0	~18.0	~89.0	~15.0	~104.0	~14.0	
		(70.8)	(4.8)	(74.3)	(4.4)	(73.6)	(6.4)	(69.0)	(8.5)	(70.3)	(9.1)	(73.7)	(9.1)	
T-N	mg/l	21.9	3.6	29.6	4.7	29.3	3.8	29.5	7.5	26.5	7.4	30.3	7.5	
		~48.4	~7.1	~44.2	~9.3	~44.6	~10.2	~41.7	~18.1	~44.3	~12.6	~45.2	~12.0	
		(33.2)	(5.4)	(38.3)	(6.9)	(37.9)	(8.0)	(37.1)	(9.9)	(38.0)	(10.0)	(35.4)	(9.7)	
T-P	mg/l	1.9	0.1	2.3	0.2	3.0	0.3	2.7	0.4	3.5	0.4	3.3	0.6	
		~4.0	~0.6	~3.9	~1.1	~4.3	~1.1	~4.3	~1.7	~4.6	~1.4	~4.3	~1.5	
		(3.0)	(0.3)	(3.4)	(0.6)	(3.7)	(0.6)	(3.6)	(1.0)	(3.9)	(0.8)	(3.8)	(1.0)	

혼합되는 무산소 지점으로 유입부하가 가장 높은 곳이며, 이 지점에서의 NADH값은 10.4 BPA로 전체 지점 중 가장 높은 값을 나타내었다. 포기조 말단으로 유입부하가 가장 낮은 지점6의 경우 가장 낮은 8.9 BPA값을 나타내었으며, 지점1과 지점6의 BPA값 차이는 1.5 BPA를 나타내었다. 이와 같이 BPA값의 차이가 다소 작은 이유는 포기조내에 설치된 순환펌프에 의해 다량의 슬러지가 혼합됨에 따라 각 지점에서의 수리학적 체류시간이 짧고 무산소조를 제외한 나머지 지점의 경우 연속적인 포기에 의해 충분한 혼합이 이루어지기 때문인 것으로 사료된다.

또한 지점1에서 지점6으로 갈수록 NADH값은 감소되는 특징을 나타내었는데, 이는 유입부에서 말단부로 갈수록 유기물 및 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 감소되는 경향과 일치하는 것으로 NADH값이 포기조내의 오염물질 제거 경향을 나타내는 주요지표로 활용될 수 있음을 의미하는 것이다. 그러나, 이전의 연구에서 NADH값이 질산화의 지표로서 활용되는 데는 한계가 있다고 밝힌바가 있어,¹⁵⁾ 앞서 제시된 NADH의 감소 경향은 유기물 부하의 감소에 기인한 것으로 판단할 수 있다.

하지만, 질산화와 NADH값의 상관관계에 대한 연구는 실제로 다양한 전자공여체 및 수용체가 존재하는 실 Plant에서는 질산화에 따라 DO농도가 감소할 경우 NADH값이 증가할 수 있으므로, 명확한 결론을 도출하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

Fig. 5. NADH value in each aeration tank position.

각 지점별 측정결과를 토대로 살펴볼 때, 포기조내 위치별 NADH값은 공기가 공급되지 않는 무산소영역을 제외한 포기지역간의 차이는 크지 않고 비교적 일정한 경향을 나타내었다. 따라서, 무산소영역인 지점1을 제외한 각 포기지점의 경우 포기조내 변화경향을 나타낼 수 있어 큰 문제가 없을 것으로 사료된다.

그러나 지점2의 경우 무산소영역을 통해 유입된 하수와의 충분한 혼합에 한계가 있고, 지점5와 지점6의 경우 포기조 말단으로 변화를 감지한 후 조치를 취하기에는 시기상 적절치 않은 측면이 있다. 따라서 본 연구에서는 포기조내 변화를 대표할 수 있고 그 변화에 따라 시기적절하게 대처할 수 있는 지점3과 지점4 사이의 지점이 NADH측정장치를 이용한 고도처리공정의 적정 NADH측정장치 설치위치라 판단된다.

따라서 NADH측정장치를 설치할 경우에는 지점3과 지점4사이의 적정 위치를 선정하여 설치하는 것이 바람직할 것으로 사료되며, 내부순환량 및 포기조 체류시간 등이 본 연구대상시설과 다른 경우에는 적정 위치에 대한 재검토를 실시한 후 최적 지점을 선정하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

2. 포기조 수심별 NADH값 특성

NADH측정장치의 적정 설치위치와 더불어 포기조내의 변화 경향을 대표할 수 있는 적정 수심을 결정하는 것이 중요하다. 특히 수중에 NADH측정장치를 설치할 경우, 그 높이가 너무 낮게되면 대기중으로부터의 산소 전달 및 햇빛에 의한 오차가 발생할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수심에 따른 NADH측정값의 변화를 파악하기 위하여 앞서 적정 위치를 결정하기 위해 선정된 6개 지점을 대상으로 수심 0.1 m, 1.0 m, 2.0 m, 3.0 m로 구분하여 조사를 실시하였다. 각 지점의 수심별 NADH값을 측정한 결과는 Fig. 6과 같다. 조사결과 6개의 각 지점에서 공통적으로 수심별 NADH값의 차이는 크지 않은 것으로 조사되었다. 이는 포기조내 설치된 산기관에 의해 각 지점에서 충분한 혼합이 이루어지고 있음을 나타내는 것으로, 수심의 경우 NADH측정장치의 설치에 있어 주요한 변수가 아님을 알 수 있었다. 또한 낮은 수심인 0.1 m지점에 설치한 경우에도 측정오차가 발생치 않음에 따라 외부로부터의 간섭영향은 미미한 것으로 판단된다.

이와 같은 결과를 토대로 살펴볼 때, NADH측정장치를 이용하는 고도처리공정에 있어 측정장치와 관련한 주요 변수는 수심보다는 포기조내 적정 위치임을 알 수 있으며, 적정 설치위치는 전체 포기조 길이의 3/8~5/8 지점으로 사료된다.

Fig. 6. NADH value in each aeration tank depth.

3. 실규모의 하수처리공정에서 NADH변화 유형 및 적정 운전인자 도출

1) 각종 계측기를 이용한 운전방식에 따른 처리특성

본 연구에서는 NADH측정장치와 더불어 기존 고도처리공정에서 널리 적용되고 있는 DO, pH 등을 적용하여 각각의 운전방식에 따른 처리특성을 살펴보고자 하였다. 또한 3가지 지표를 조합한 복합적 운전인자로 하여 제어할 경우에 대해서도 살펴보았으며 그 결과는 Fig. 7과 같다.

조사결과 DO만을 이용하여 0.2~0.6 mg/l의 범위로 제어할 경우 비교적 부하가 높은 시간대(18시~24시)에서는 산소소비율이 증가하여 낮은 DO농도가 유지됨에 따라 송풍량이 최대로 공급되었으나 부하가 적은 시간대(02시~08시)에서는 포기조내에 설치된 공기조절용밸브 및 송풍기의 너무 잦은 On-off로 인하여 질산화효율이 저하되는 현상이 발생하였다. 또한 pH만을 이용하여 6.0~6.5의 범위로 공정을 제어할 경우, DO값이 너무 높아져 탈질에 대한 대응능력이 저하되어 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 5.9 mg/l로 낮으나 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도는 12.2 mg/l로 높게 나타났다. 그러나 3가지 지표를 조합한 운전인자로 제어할 경우에는 질산화 및 탈질측면 모두에서 만족할 만한 성과를 나타내어 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 3.0 mg/l, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도는 5.1 mg/l를 얻을 수 있었다. 이는 Kim과 Cho¹⁶⁾가 담체를 이용한 질소제거시 제시한 최종처리수의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도인 1.13 mg보다 다소 높은 결과이다. 따라서 수리학적 체류시간이 짧은 하수처리장을 대상으로 NADH측정장치를 이용한 고도처리공정을 구성할 경우에는 3가지 운전지표를 조합하여 공정제어를 실시하는

Fig. 7. Characteristic of treatment in control with various sensor combination.

것이 가장 바람직할 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 Lee 등¹⁷⁾이 NADH형광신호와 DO, ORP Probe 등을 조합하여 제어할 경우 효율적이며 경제적인 질소제거가 가능할 수 있음을 언급한 것과 유사하다.

2) 일간 시간대별 NADH와 pH의 변화 추이

본 연구에서는 앞서 살펴본 3가지 운전인자 중 질산화 측면과 관련된 pH와 NADH의 일간 시간대별 변화 경향을 Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 오후 8~11시경에 가장 높은 pH 및 NADH값을 나타내었으며, 그 유형은 반복적으로 이루어짐을 알 수 있다. 이는 Fig. 10의 일간 시간대별 실질부하변동 유형과 거의 일치하는 것으로 NADH값 및 pH가 부하 변동에 대한 지표로 활용될 수 있음을 의미한다.

따라서, 이와 같은 변화유형을 토대로 공정제어를 실시할 경우 유입부하의 변화에 적절히 대처할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구와 같이 유입된 하수의 pH가

Fig. 8. Variation of trend at NADH and pH.

Fig. 9. Variation of NADH and T-N, BOD per hour.

Fig. 11. Correlation of NADH and pH.

Fig. 10. Variation of BOD loading rate.

거의 일정한 상태에서 유입 유기물부하의 증가로 인해 질산화를 위한 DO공급이 충분치 않을 경우 나타나는 pH의 증가현상은 유기물 부하의 증가로 인한 질산화효율의 저하에 기인한 것으로 판단되며, pH의 변화가 질산화추이를 나타내는 지표로 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

3) NADH와 pH의 상관관계

질소부하가 일정하게 유지되는 상태에서 유기물부하 증가시 포기조내의 DO농도는 산소소비에 의해 감소하게 되고 NADH값은 증가하게 된다. 특히, 낮은 운전 DO농도를 유지하는 NADH이용 고도처리공정과 같은 경우에는 실제 포기조내 DO농도가 0에 가까이 감소되게 되면서 질산화효율에 영향을 받을 수 있다.

실제 DO농도가 0.5 mg/l 이하로 낮게 유지될 경우 질산화 효율은 크게 저해를 받는다고 알려져 있다. 이처럼 DO농도가 낮게 운전될 경우, NADH값의 증가뿐만 아니라 질산화효율의 저하로 인한 pH값의 상승이 나타나는 데, 이와 같은 현상이 발생하는 시간상의 차

이는 크지 않다. 따라서, 공기량이 일정한 상태에서 유기물부하가 갑자기 증가된 경우 NADH값과 pH가 동시에 상승하게 되며, 이럴 경우에는 질산화를 위한 충분한 공기공급이 필요하게 된다. 이와 같은 유형은 Fig. 8, Fig. 9를 통해서도 볼 수 있으나, 두가지 인자에 대한 관계를 보다 자세히 살펴보기 위하여 Fig. 11에 pH와 NADH의 상관관계를 도시하였다.

분석 결과 pH와 NADH는 상관계수(r)값이 0.86으로 비교적 높은 상관관계를 나타내었으며, 이는 Melissa Wos와 Peter Pollard¹⁸⁾가 제시한 바와 같이 pH 7.0이하에서 비례적으로 감소함을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상은 하수와 같이 유입수의 pH변화가 적은 경우에는 NADH와 pH가 각각 유기물부하의 변동을 나타내는 지표 및 질산화효율을 나타내는 지표로서도 활용될 수 있음을 나타내는 결과라 할 수 있다.

4) NADH와 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 상관관계

Ju¹⁵⁾는 독립영양조건에서 NADH의 경우 질산화경향을 나타내는 지표로 활용되기에는 한계가 있다고 보고하였으며, Lee 등¹⁹⁾의 경우에도 호기성 질산화 반응중에는 NADH형광 강도의 변화가 없다고 언급한 바 있으나, 앞서 살펴본 바와 같이 유입되는 하수중에 유기물 및 질소부하가 공존하는 경우에는 유기물 부하의 증가에 따라 NADH의 값이 변화되고 질산화가 저해될 수 있을 것으로 예측된다. 따라서 본 연구에서는 이에 대한 검증을 위해 NADH값의 변화와 포기조내 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도변화간의 상관관계에 대해 조사하였으며 그 결과는 Fig. 12와 같다.

조사 결과, NADH값의 증가시 포기조내 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 또한 증가하는 경향이 있는 것으로 조사되었으나, 상관계수(r)값이 0.53로 NADH와 pH의 상관관계에

Fig. 12. Correlation of NADH and $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

비해 낮은 것으로 나타났다. 이는 유기물부하증가에 따라 NADH값이 증가된 경우 이를 저하시키기 위해 송풍량을 증가시키므로 질산화에 필요한 공기량이 신속하게 공급되었고 낮은 DO농도에서도 질산화가 일정 부분 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다. 또한 유입 유기물 부하 증가시 알칼리도가 함께 증가하여 pH저하에 따른 완충효과가 증대되었기 때문으로 사료된다.

4. NADH를 이용한 자동제어

NADH측정장치를 이용한 고도처리공정의 운전지표로는 NADH, DO, pH가 있으며, 부하변동에 따라 변화되는 이들 운전지표를 토대로 자동제어시스템을 구축하므로써 부하변동에 적절히 대처할 수 있는 시스템을 구성하는 것이 중요하다. 특히 본 연구에 이용된 고도처리공정에서는 세가지 운전지표를 조합하여 복합적으로 사용함에 따라 각각의 운전지표를 서로 연산하고 제어방향에 맞게 이를 조합하므로써 여러 가지 운전조건의 변화에 자동으로 제어될 수 있도록 하여야 한다. 이를 위해서는 하수처리시설로 유입되는 하수의 부하변동에 따른 각 운전지표의 변화경향을 파악하는 것이 중요하다.

일간 시간대별 운전지표의 변화를 살펴보면, Fig. 13에서 볼 수 있듯이 오후 6시경 이후 유량 및 BOD 농도 증가로 인한 고부하 발생시 DO값은 하락하고 pH와 NADH값은 상승하게 된다. 반대로 새벽 4시경 이후 유량 및 BOD 농도가 감소되어 저부하 발생시 DO값은 상승하고 pH와 NADH값은 하락하는 특성을 보이게 된다.

본 연구에서는 이와 같은 운전지표의 변화를 토대로 고부하시에는 적정 공기량을 추가로 공급하고, 저부하시에는 공기량을 자동으로 감소시킬 수 있는 자동제어 시스템을 구축하고자 하였다.

Fig. 13. Daily variation of NADH and pH, DO.

Fig. 14. Graph of air flow at low loading rate.

Fig. 14는 저부하시 운전지표인 pH와 송풍량, OUR (Oxygen uptake rate) 변화에 대한 것으로서, pH가 증가한 시점에서 OUR의 폭이 넓게 나타나며 이때 송풍량 또한 증가됨을 알 수 있다. 반대로 OUR의 폭이 좁게 반복되는 것은 밸브가 자주 개폐된 것으로 부하가 낮음을 의미하며, 이때 송풍량 또한 감소됨을 알 수 있다. 여기서 OUR은 공기조절용 밸브가 이를 제어하는 DO센서에 의해 닫힌 후 다시 열릴 때까지 소요된 시간을 말한다.

이와 같은 결과를 토대로 살펴볼 때, NADH에 의한 자동제어시스템은 부하변동에 따라 효과적인 송풍량 제어가 가능하고 짧은 HRT를 가진 처리장에도 효과적으로 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구는 짧은 HRT를 갖는 하수처리시설에 NADH 측정장치를 이용한 고도처리공정을 적용할 경우 NADH

의 설치위치별, 일간시간대별 변화특성을 조사하여 적정 운전인자를 도출하고 이를 통한 자동제어 가능성을 평가하기 위한 것으로 연구수행의 결과로 도출된 결론은 다음과 같다.

1) 짧은 HRT를 가진 처리장에 적합한 운전인자를 도출하기 실험을 수행한 결과 DO만을 이용하여 제어하는 경우 질산화효율이 저하되는 현상이 나타났으며, pH만을 이용하여 제어하는 경우에는 탈질에 대한 대응능력이 떨어지는 것으로 나타나 NADH와 DO, pH를 조합하여 제어하는 것이 가장 바람직한 것으로 조사되었다.

2) NADH와 운전인자간 상관관계 도출을 위한 실험을 수행한 결과 NADH 및 pH의 변화 추이는 유입부하의 변동 추이와 거의 일치하는 결과를 나타내었으며, 그 변화주기는 일간으로 반복되었다. 또한 NADH와 pH의 변화추이도 유사한 경향을 나타내었는데, NADH값의 증가는 BOD부하의 증가경향과 유사하였다. 이를 통해 pH값의 증가는 BOD부하증가로 인해 질산화에 필요한 공기량이 상대적으로 줄어들면서 나타난 질산화 감소 경향임을 알 수 있었다.

3) NADH와 pH의 상관관계를 분석한 결과 NADH와 pH는 상관계수(r) 값이 0.86으로 높은 상관성을 나타내었으며, 하수와 같이 유입수의 pH변화가 적은 경우에는 NADH와 pH가 각각 유기물부하의 변동과 질산화효율을 나타내는 지표로 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

4) NADH의 질산화지표 가능성을 조사하기 위해 NADH값과 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도의 상관관계를 분석한 결과 NADH값의 증가시 포기조내 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 또한 증가하는 경향이 있는 것으로 조사되었으나, 상관계수(r) 값이 0.53으로 낮은 것으로 나타났다. 이를 통해 기존 연구결과와 같이 NADH값은 질산화의 지표로 활용되기에는 한계가 있다는 결론을 얻을 수 있었으나 BOD농도 증가에 따른 NADH값의 변화를 정량화할 경우 NADH값의 초과 증가분은 공기량 감소로 인해 질산화가 저해됨을 나타내는 간접지표로도 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

5) 기존의 연구결과^{20,21)}가 산화구나 간헐폭기공정 등 긴 HRT를 가진 처리장에서 효율적 제어가 가능함을 밝힌 데 반해, 본 연구에서는 짧은 HRT를 가진 처리장에 NADH를 이용한 자동제어시스템을 적용한 결과 부하변동에 적절한 대처가 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Vabolienė, G. and Matuzevicius, A. B. : Investigation into biological nutrient removal from wastewater. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, **8**(4), 177-181, 2005.
2. Harrison, D. E. F. and Chance, B. : Fluorometric technique for monitoring changes in the level of reduced nicotinamide nucleotides in continuous culture of microorganisms. *Applied and Environmental Microbiology*, **19**, 446-449, 1970.
3. Armiger, W. B., Lee, G., Bordacs, K. and Tracy, K. D. : Automated on-line control strategy for the optimization of nutrient removal processes, Proceedings of the Fifth IAWQ Workshop on Instrumentation, Control and Automation of Water and Wastewater Treatment and Transport System, Japan, 26 July, 1990.
4. Teusink, B. : Exposing a complex metabolic system : glycolysis in *saccharomyces cerevisiae*, Ph.D. thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, 1990.
5. Yang, X., Lee, J. F., Maneshin, S. K. and Kolb, M. E. : Apparatus and method for monitoring and controlling biological activity in wastewater and controlling the treatment thereof, US Patent 5552319, 1996.
6. Mah, T. J. : Use of culture fluorescence monitoring for control and optimization of biological nutrient removal from wastewaters. Ph.D. thesis, University of British Columbia, Canada, 1995.
7. Chance, B. and Williams, G. R. : The respiratory chain and oxidative phosphorylation. *Advanced Enzymology*, **17**, 65-134, 1956.
8. Trivedi, H. and Heinen, N. : Simultaneous nitrification/denitrification by monitoring NADH fluorescence in activated sludge, In: WEFTEC 2000, Annual Conference and Exposition on Water Quality and Wastewater Treatment, 73rd, Anaheim, CA, United States, 2262-2278, 2000.
9. Trivedi, H. and Tim, W. : Industrial Wastewater, Water Environment Federation, 5-7, 2002.
10. Rittman, B. E. and Langeland, W. E. : Simultaneous denitrification with nitrification in single-channel oxidation ditches. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **57**, 300-308, 1985.
11. Van Huyssteen, J. A., Barnard, J. L. and Hendriksz, J. : The olifantsfontein nutrient removal plant. *Water Science and Technology*, **22**, 1-8, 1990.
12. Srivastava, S., Harsh, S. and Srivastava, A. K. : Use of NADH fluorescence measurement for on-line biomass estimation and characterization of metabolic status in bioreactor cultivation of plant cells for azadirachtin (a biopesticide) production. *Process Biochemistry* **xxx**, xxx-xxx, 2008.
13. Huang, L. and Ju, L. K. : Sludge settling and online NAD(P)H fluorescence profiles in wastewater treatment bioreactors operated at low dissolved oxygen concentrations. *Water Research*, **41**, 1877-1884, 2007.
14. Helmo, K. and Heinen, N. : Novel method for the control of biodegradation, EP No. 0 828 692 B1, 1996.
15. Ju, L. K. and Nallagatla Prakash, B. : Monitoring and

1. Vabolienė, G. and Matuzevicius, A. B. : Investiga-

- kinetic study of ammonia oxidation using dissolved oxygen electrode and NAD(P)H fluorometer. *Water Research*, **37**, 188-196, 2003.
16. Kim, Y. G. and Cho, I. H. : A study on the removal of nitrogen and phosphorus of municipal wastewater with biological coated media. *Journal of Environmental Health Sciences*, **32**(1), 27-35, 2006.
 17. Lee, W. I., Lee, J. M., Kim, K. D., Cho, G. W., Choi, J. H. and Chung, T. H. : The Analysis of NADH Fluorescence Signal in the Biological Nitrogen Removal. 2005 Academic Conference, Korean Society on Water Quality. Korean Society of Water and Wastewater, 223-228, 2005.
 18. Melissa Wos and Peter Pollard : Sensitive and meaningful measures of bacterial metabolic activity using NADH fluorescence. *Water Research*, **40**, 2084-2092, 2006.
 19. Lee, W. I., Lee, J. M., Kim, Y. J. and Chung, T. H. : Characteristic of NADH Fluorescence Sensor for Online Aeration Control of Biological Nitrogen Removal Process. 2006 Academic Conference, Korean Society on Water Quality. Korean Society of Water and Wastewater, 67-72, 2006.
 20. Oh, K. K. : A Study on the Simultaneous Nitrification and Denitrification with NADH Sensor in Oxidation Ditch Process, master's course thesis, Ajou university, 2006.
 21. Chen, F., Xia, Q. and Ju, L. K. : Aerobic denitrification of pseudomonas aeruginosa monitored by online NAD(P)H fluorescence. *Applied and Environmental Microbiology*, **69**(11), 6715-6722, 2003.