

유기성 폐기물의 혐기성 분해 특성 평가 모델

송 영 채

한국해양대학교 해양환경공학과
(1994년 8월 30일 접수)

A Model for Anaerobic Degradation Characteristics of Organic Waste

Young-Chae Song

Dept. of Marine Environmental Engineering, Korea Maritime University



A kinetic study for an anaerobic batch reactor was performed to evaluate quantitatively the effect of substrate characteristics on the anaerobic degradation of organic waste. The kinetic behavior of anaerobic degradation was described as a first order series reaction that is a consecutive reaction of acidogenic and methanogenic fermentation. DR(Determinant of Rate limiting step) that is based on the balance between the rates of the reaction steps was defined, that is the logarithmic difference between maximum acidification rate and maximum methanation rate. anaerobic degradation characteristics, such as the kinetic and rate limiting step, could be evaluated by the value of DR. DR depended on PR(Pivotal Ratio) that is a ration of ultimate methane production to maximum methane production rate. PR could be obtained easily by using a first order kinetic analysis for overall degradation, and it was considered as a useful parameter to estimate approximately the characteristics of anaerobic degradation for organic waste. The simple evaluation method for the degradation characteristics of organic waste might be used to improve the efficiency of anaerobic degradation, and to design a more effective anaerobic digestion system.

Key Words : Organic Waste, Anaerobic Degradation, Kinetics, Rate-Limiting Step

요 약 문

혐기성 생분해도 실험의 결과를 동력학적으로 해석함으로써 유기성폐기물의 혐기성 분해에 대한 기질 특성의 영향을 정량적으로 평가하기 위한 모델을 제시하였다. 유기물의 혐기성 분해반응을 산생성 반응과 메탄생성반응이 연속된 2단 1차 반응으로 단순화함으로써 혐기성반응의 동력학적 거동을 묘사하였다. 유기물의 혐기성 분해특성을 정량적으로 평가하기 위하여 메탄전구물질의 최대 생성율과 제거율의 대수차를 율속단계결정변수(DR)로 정의하였다. 유기물의 혐기성 분해특성평가에서 율속단계 결정변수(DR) 값이 양 또는 음의 값을 가짐에 따라 혐기성반응의 율속단계가 평가되었으며, 이 값의 고저에 따라 혐기성 분해반응의 동력학적 특성을 평가할 수 있었다. 율속단계결정변수(DR)는 최종메탄발생량에 대한 최대메탄발생율의 비와 밀접한 관계를 보였으며, 이 비를 중추비(PR)로 정의하였다. 중추비는 유기물의 전체 혐기성 분해반응에 대한 1차반응속도상수와 같은 값을 가지는 것으로 평가되었다. 율속단계결정변수와 중추비를 이용한 유기물의 혐기성 분해특성의 정량적인 평가 결과는 향후 계속적인 연구 후에 혐기성 처리 공정의 설계 및 경제적인 운전조건의 결정에 뿐만 아니라 공정의 효율을 증진시키기 위한 전처리, 공정의 개선 등에 폭넓게 활용이 가능할 것으로 사료된다.

주제어 : 유기성폐기물, 혐기성분해, 동력학, 율속단계

1. 서 론

하수슬러지, 주방폐기물 등의 유기성폐기물은 발생량이 많고 부패성이 크기 때문에 주요한 환경오염원으로 주목되고 있다. 그러나 직간접적으로 생물에너지원으로 이용되거나 메탄발효 등의 자원화기술을 이용하여 화석연료의 대체에너지원으로 전환할 수 있는 요소를 상당부분 내포하고 있다. 유기물의 혐기성 분해반응은 복잡한 기질의 특성으로 인하여 대사작용이 다양한 혐기성 미생물군들에 의해서 진행되는 일련의 연속반응이기 때문에 생물학적 분해특성을 정확하게 평가하는 데에는 어려움이 많다.^{1,2)} 유기물의 혐기성 분해속도는 기질의 특성(e.g. crystallinity of cellulose, degree of association with lignin, surface area/particle size ratio, etc.)과 미생물 제한요소(e.g. generation time, cellulase production, etc.)에 의해서 결정된다는 이론이 지배적이다.^{1,3,4)} 지난 20여년간 혐기성소화 기술은 미생물 제한요소를 극복하기 위한 연구에 집중되었으며, UASB, AF 등과 같이 고정화 기법을 도입한 기술의 개발로 대단한 진보를 이룩하였다.^{2,4)} 그러나 유기물의 혐기성 분해특성에 대한 연구는 상대적으로 미흡한 실정으로서 현재 일부 용존 유기성폐수처리 분야를 제외하고는 이 분야에 대한 기술의 발전이 한계상황에 다다르고 있는 실정이다.

유기물의 혐기성 분해반응에서 기질의 물리화학적 특성은 가수분해 및 산생성반응의 속도에 영향을 미치는 가장 큰 인자중의 한가지인 것으로 평가되고 있다. 농촌 폐기물, 음식쓰레기 등의 유기성폐기물은 일반적으로 셀룰로오, 리그닌 등의 불용성인 난분해성 물질을 다량 함유하고 있으며, 가수분해 반응이 율속단계인 것으로 보고되고 있다.^{1,3,4)} 따라서, 이들 폐기물의 혐기성소화효율을 증진시키기 위하여 물리화학적 또는 생물공학적인 방법을 이용하는 연구들이 진행되고 있다.^{1,4)} 그러나 아직까지 여러가지 폐기물들에 대한 생분해특성을 정량적으로 평가하기 위한 방법들이 제대로 정립되어 있지 않아 이러한 연구들이 초보적인 단계에 머물고 있는 상황이다.^{2,3)}

본 연구에서는 중추비, 율속단계결정변수 등을 정의하고 혐기성 회분식 생분해도 실험의 결과를 동력학적으로 해석함으로써 유기물의 혐기성 분해에 대한 기질특성의 영향을 정량적으로 평가하기 위한 새로운 방법을 제시하였다.

2. 율속단계 평가모델

2.1. 율속단계결정변수

유기물의 혐기성 분해기작 및 관련 미생물은 대상

유기물의 물리화학적 특성 등에 따라 달라지기 때문에 유기물의 혐기성 분해반응은 대상시료의 특성 함수로 평가된다.^{5, 6, 7} 따라서 혐기성 분해반응의 동력학적 특성에 대한 이해는 대상 유기물의 생분해특성의 정량적인 평가를 가능하게 하며, 이것은 혐기성 소화공정의 형식, 설계 및 운전 인자의 선정에 중요한 정보를 제공할 뿐만 아니라 운전방법의 최적화, 전처리 등과 같이 기존 소화조의 효율을 향상시키기 위한 기술개발의 결정적인 정보로 사용될 수 있다.

혐기성반응은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 탄수화물이나 지방, 단백질 등의 고분자 유기물이 산생성균이라 통칭하여 불리는 발효균(아미노산, 설탕)이나 혐기성산화균(긴사슬지방산) 등이 이용 가능한 형태의 단당류로 가수분해되고 butyrate, propionate 등의 중간생성물단계를 거쳐 메탄의 전구물질인 초산, 수소, 이

산화탄소 등으로 전환되며,⁵ 메탄균은 이들을 이용하여 메탄과 이산화탄소를 최종 생성물로 생성시킨다. 혐기성 분해반응의 동력학적 특성은 이와 같은 일련의 반응중에서 가장 느리게 진행되는 반응에 의해서 결정되며, 이 반응단계는 일반적으로 율속단계(rate limiting step)로 정의된다.^{4, 5, 6} 혐기성 소화공정의 성공적인 운전여부는 이와 같은 일련의 혐기성반응들의 동력학적인 균형에서 찾을 수 있다. 혐기성 소화조에서 가수분해 및 산생성반응이 메탄생성반응보다 빨리 진행된다면 유기산, 수소, 이산화탄소 등의 중간생성물이 조내에 축적되어 pH가 낮아지게 되고 비이온화된 유기산의 농도가 높아져 결국 메탄생성균의 활성에 저해를 일으키게 될 뿐만 아니라 반응조내에서 높아진 수소분압은 산생성균의 이화작용 기작을 전자환원이 일어나지 않는 형태로 변화시켜 결국 혐기성반응은 멈추게 된다.^{7, 9, 10}

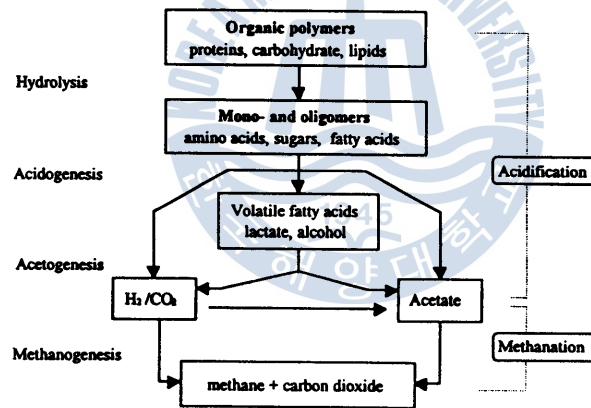


Fig. 1. Simplified anaerobic degradation scheme of organic waste.

본 연구에서는 기질의 물리화학적 특성과 상관관계가 큰 가수분해 및 산생성반응과 메탄균의 양 및 활성의 함수로 표현되는 메탄생성반응의 상대적인 특성의 차이에 의하여 유기물의 혐기성 분해에 대한 동력학적 특성을 정량적으로 평가하고자 하였다. 따라서, 가수분해 및 산생성반응의 최종생성물인 메탄 전구물질의 최대생성율과 이들의 최대제거율의 잠재값(potential value)에 대한 대수차를 식(1)과 같이 무차원 율속단계결정변수(DR, determinant of rate limiting step)로 정의하였다.

$$\begin{aligned}
 DR &= \ln[\max.(\text{acidification rate})] \\
 &\quad - \ln[\max.(\text{methanation rate})] \\
 &= \ln \left[\frac{\max.(\text{acidification rate})}{\max.(\text{methanation rate})} \right] \quad (1)
 \end{aligned}$$

2.2. 혐기성반응의 동력학

평가 대상시료의 혐기성 분해반응에서 메탄전구물질의 최대생성율과 최대제거율에 대한 잠재값은 최빈식 반응조를 이용한 혐기성 생분해도 실험의 결과를 동력학적으로 해석함으로써 얻을 수 있다. 유기물의

혐기성 분해특성을 평가하기 위한 혐기성 회분식생분해도 실험에서는 조내에서 일어나는 혐기성반응의 동력학적 거동을 평가하기 위한 모델로서 pH, 온도, 교반 등의 반응환경이 최적의 상태를 유지하고, 혐기성 미생물은 활성이 뛰어나며 농도가 일정하게 유지된다고 가정하였으며, 일련의 혐기성반응을 산생성반응과 메탄생성반응의 연속 2단반응으로 단순화하였다. 따라서, 회분식 반응조에서 유기물의 혐기성 분해반응은 초기 순응기 이후의 유기물의 분해특성을 기질과 관련되는 함수로 가정하여 일련의 1차반응식으로 나타내었다. 식(2)는 혐기성 회분식 반응조에서 유기물의 가수분해 및 산생성반응과 관련되는 생분해성 기질의 제거율을 보여주고 있다.

$$-\frac{dS_1}{dt} = k_1 S_1 \quad (2)$$

여기서, k_1 = kinetic constant on the acidification(d^{-1})
 S_1 = biodegradable substrate concentration (mg COD/L)

식(2)에서 제거되는 생분해성 유기물은 모두 산생성반응에 의해서 메탄의 전구물질인 초산, 이산화탄소, 수소 등의 산생성반응 최종생성물질로 전환되며, 생성되는 메탄은 제거된 산생성반응의 최종생성물의 양과 같다고 가정할 때 산생성반응 생성물의 생성을 및 제거율을 식(3) 및 식(4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dS_{2P}}{dt} = k_1 S_1 \quad (3)$$

여기서, S_{2P} = cumulative final products of acidification(mg COD/L)

$$-\frac{dS_{2r}}{dt} = k_2 S_2 \quad (4)$$

여기서, k_2 = kinetic constant on the methanation(d^{-1})
 S_{2r} = cumulative final products of acidification which is converted to methane(mg COD/L)
 S_2 = concentration of final products of acidification(mg COD/L)

울속단계결정변수(DR)는 메탄의 전구물질인 산생성반응에 대한 최종생성물의 생성을 및 제거율을 나타내는 식(3)과 식(4)를 식(1)에 대입함으로써 식(5)와 같

이 나타낼 수 있다.

$$DR = \ln \left[\frac{\max.(k_1 S_1)}{\max.(k_2 S_2)} \right] = \ln \left[\frac{k_1 S_{10}}{k_2 S_{2mi}} \right] \quad (5)$$

여기서, S_{10} = initial concentration of biodegradable substrate(mg COD/L)
 S_{2mi} = theoretical maximum concentration of final products of acidification(mg COD/L)

회분식 혐기성 반응조에서 메탄생성반응이 전혀 일어나지 않았을 경우 측정될 수 있는 산발효 최종생성물의 이론적인 최대농도(S_{2mi})는 초기 대상유기물의 농도(S_{10})의 등가치에 해당하는 값이므로 울속단계결정변수(DR)는 정의에 의하여 (6)과 같이 산생성반응과 메탄생성반응에 대한 반응속도상수 비(k_1/k_2)의 대수값으로 나타낼 수 있다.

$$DR = \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (6)$$

2.3. 혐기성반응의 동력학적 변수

회분식 반응조에서 생분해성 기질농도의 거동은 식(2)의 변화율로부터 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_1 = S_{10} \exp(-k_1 t) \quad (7)$$

또한, 메탄전구물질의 변화율은 식(3)과 식(4)의 산생성반응 최종생성물의 생성율과 제거율로부터 식(8)과 같이 나타낼 수 있으며, 식(8)의 미분방정식을 해석적으로 풀고 식(7)을 대입함으로써 식(9)와 같이 시간에 따른 산생성반응 최종생성물의 거동식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dS_2}{dt} = k_1 S_1 - k_2 S_2 \quad (8)$$

$$S_2 = S_{10} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \quad (9)$$

유기물의 혐기성 분해반응의 최종산물인 메탄의 거동은 유기물과 메탄전구물질인 산생성반응의 최종생성물 그리고 메탄에 대한 물질수지 식으로부터 식(10)과 같이 누적메탄발생량의 거동에 대한 식을 얻을 수 있으며, 이 식들을 도식화하면 Fig. 2와 같이 회분식 반응조에서 유기물의 혐기성 분해거동을 평가할 수 있다.

$$S_3 = S_{10} \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right) \quad (10)$$

여기서, S_3 = Cumulative methane production in COD equivalent (mg COD/L) at time t (day)

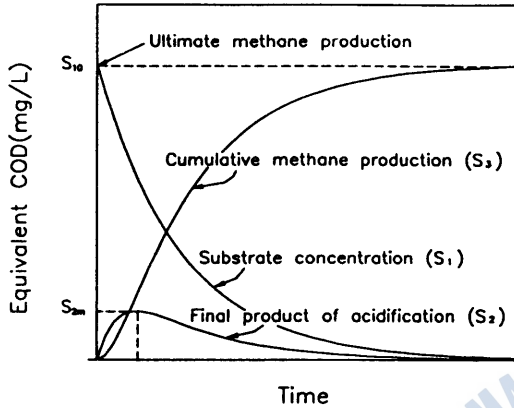


Fig. 2. Kinetic behavior of the anaerobic degradation in a batch reactor.

이와 같이 유기물의 혐기성 분해반응의 거동으로부터 최대메탄발생율은 산생성반응 속도상수(k_1) 및 메탄 생성반응 속도상수(k_2)와 관련되는 함수임을 알 수 있다. 정상적인 혐기성 회분식 반응조내에서 산생성반응 최종생성물의 최대농도는 그 거동을 나타내는 식(9)의 도함수가 영이 되는 점에서의 농도 값이므로 식(11)과 같이 나타낼 수가 있다.

$$S_{2m} = S_{10} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (11)$$

따라서, 최대메탄발생율은 메탄생성반응의 반응속도상수 k_2 와 메탄의 전구물질인 산생성반응 최종산물의 최대농도 S_{2m} 의 곱으로 식 (12)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{dS_3}{dt} \right)_{\max} = k_2 S_{2m} = k_2 S_{10} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (12)$$

초기 유기물의 농도(S_{10})는 최종메탄발생량(S_{3m})에 수렴하므로 식(12)를 정리하면 식(13)과 같이 최종메탄발생량에 대한 최대메탄발생율의 비와 관련된 k_1 과 k_2 의 함수를 얻을 수 있다.

$$\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \ln \left(\frac{(dS_3/dt)_{\max}}{k_2 S_{3m}} \right) \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) \quad (13)$$

이때 메탄생성균은 초산, 이산화탄소, 수소 등과 같은 산생성반응의 최종산물만을 대사할 수 있으므로 메탄 생성반응은 초기기질의 특성과는 무관한 것으로 알려져 있으며,¹¹⁾ 메탄생성반응의 속도상수(k_2)는 메탄의 전구물질들에 의해서 좌우되는 메탄균의 종류와 그들의 활성에 의해서 결정되는 상수로 평가된다.^{2,7)} 따라서, 메탄생성반응의 속도상수(k_2) 값이 결정되면, 율속단계결정변수(DR)는 대상시료의 k_1 을 식(13)으로부터 수치해석적인 방법을 이용하여 평가할 수 있다.

3. 모델검증을 위한 변수

모델검증을 위한 대상시료로서는 포도당, 녹말, 셀룰로즈(Carboxymethylcellulose Sodium, CMC) 등의 탄수화물과 우유에서 추출한 단백질의 일종인 카제인에 대해서 수행된 혐기성 생분해도 실험의 결과⁹⁾ 그리고 식중슬러지, 기질의 양 등을 포함한 실험방법이 이와 유사한 Owen 등¹²⁾ 및 Shin 등¹³⁾이 수행한 여러 가지 발생의 주방폐기물과 유기성폐기물들의 생분해도 실험결과를 이용하였다. Table 1은 혐기성 분해반응을 1차식으로 가정하여 유도된 식(14)에 대하여 평가시료들의 누적메탄발생량에 대한 생분해도 실험의 결과를 최적화시키고 해석함으로써 얻어진 모델변수로서 최종메탄발생량과 최대메탄발생율을 보여주고 있다.

$$S_3 = S_{3m} (1 - e^{-kt}) \quad (14)$$

여기서, k = overall kinetic constant (d^{-1})

메탄생성반응의 속도상수(k_2)는 일반적으로 메탄 전구물질의 분포 및 메탄균의 종류 등에 따라서 다소 차이가 있는 것으로 보고되고 있다.⁷⁾ 그러나, 아직까지 이와같은 인자들을 정확하게 고려하여 동력학을 설명하고 있지 못하며, 실험적으로 평가하기 위한 방법론에 있어서도 여러가지 이론적, 기술적 어려움을 안고 있다. 따라서, 본 연구모델의 적용예에서는 대표적인 메탄전구물질로 사려되는 초산을 이용하여 Shin 등³⁾이 보고한 것과 같은 식중균을 이용하여 회분식실험으로부터 얻어진 $0.377d^{-1}$ 을 메탄생성반응의 속도상수(k_2)의 대표적인 근사치로 이용하였다.

Table 1. Kinetic Parameters of Various Substrates Used in the Model

	Substrate	Maximum methane production rate(ml/g/d)	Ultimate methane production(ml CH ₄ /g)	Reference
Basic components of organic waste	glucose	96.29	290.72	Shin et al. (1995) ³
	starch	82.07	321.06	
	CMC ^a	25.92	170.07	
	casein	124.11	352.86	
Food waste	Rural area ^b	30.78	320	Shin et al. (1994) ³
	Restaurant ^c	58.92	356	
Food packing waste	Food board ^d	40.50	343	Owens & Chynoweth (1993) ¹²
	Wax paper ^e	28.30	341	
Yard waste	Glass	17.56	209	(1993) ¹²
	Leaves	10.33	123	
Paper waste	Newspaper ^f	6.90	100	
	Office paper ^g	50.18	369	

(*CMC, Carboxymethylcellulose Sodium; ^aFood waste produced from rural area (grain : vegetable : meat & fish=0.064 : 0.719 : 0.217, based on dry weight); ^bFood waste produced from restaurant (grain : vegetable : meat & fish=0.392 : 0.209 : 0.399, based on dry weight); ^cFood board, bleached kraft food board (uncoated); ^dWax paper, unbleached tissue, food grade parafin was coating; ^eNewspaper, groundwood paper with printed; ^fOffice paper, bleached kraft paper)

4. 연구결과 및 토의

4.1. 율속단계결정변수의 특성

유기물의 혐기성 분해특성 평가 : Eastman 등⁵⁾은 하수처리장 1차 슬러지의 산생성반응에서 용존성 탄수화물이나 질소화합물 등의 가수분해 중간생성물이 축적되지 않고 낮은 농도를 유지하는 것으로부터 가수분해 반응을 율속단계로 평가하였으며, Noike 등²⁾ 및 Ghosh 등^{6, 8)}은 회분식 실험 또는 연속운전 실험의 결과를 Monod 모델 형태의 동력학식을 이용하여 해석함으로써 구한 최대비기질이용율, 반속도상수 등을 비교함으로써 유기물의 혐기성 분해특성 및 율속단계를 평가하고자 하였다. 그러나 실험방법이 어렵고 오차의 여지가 많아 정량화 측면에서 불완전한 것으로 평가되며, 혐기성 소화공정의 설계 및 운전인자의 결정에 기여도가 작았다. 유기물의 혐기성 분해특성은 대상기질의 화학적 조성과 물리화학적 결합형태,

입자의 크기 등에 의해서 결정되는 가수분해 및 산생성반응 속도의 함수로 나타낼 수 있다. 혐기성반응의 성공여부는 소화조내에서 산생성반응과 메탄생성반응의 균형에서 찾을 수 있으며, 이것은 산생성균과 메탄생성균의 상호작용으로 인한 산생성반응 최종생성물의 축적율로서 평가가 가능하다. 따라서, 본 연구에서는 대상기질의 특성과 관련되는 혐기성반응의 동력학을 산생성반응 최종생성물의 축적율의 함수로 표현하였으며, 유기물의 혐기성 분해특성을 정량적으로 평가하기 위하여 식(1)에서와 같이 율속단계결정변수(DR)를 정의하였다.

특정 유기물의 혐기성 생분해도 실험으로부터 얻어지는 누적메탄발생량의 곡선을 동력학적으로 해석하여 구한 율속단계결정변수(DR)가 음의 값을 가지면 이 유기물은 혐기성 소화조에서 메탄생성반응보다 가수분해 및 산생성반응이 느리게 진행될 가능성이 높은 것으로 평가되며, 전체 혐기성반응의 속도는 가수분해 및 산생성반응에 의해서 결정되기 때문에 초산, 수소 등 산생성반응의 최종생성물은 반응조내에 축적되지 않고 생성 즉시 메탄으로 전환되어 낮은 농도로 일정하게 유지가 될 것이다. 일반적으로 셀룰로즈, 리그닌 등을 다량 함유한 도시폐기물이나 농촌폐기물 등의 유기성 고체폐기물들이 이러한 부류의 폐기물인 것으로 보고되고 있다.^{2, 5)} 따라서, 유기물의 혐기성 분해반응의 율속단계는 율속단계결정변수(DR) 값이 양 또는 음의 값을 가지느냐에 의해 추정가능하며, 이 값의 크고 작음에 따라 혐기성반응의 동력학적 특성을 평가 가능한 것으로 사료된다. 그러므로, 유기성폐기물의 혐기성소화 효율을 향상시키기 위한 연구의 1차적인 접근법은 생분해도 실험으로부터 DR을 결정하고 이 값에 따라 공정의 효율을 증진시키기 위해서 필요한 전처리나 이상소화공정의 도입, 그리고 공정의 최적화 방안 등을 결정하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

중추비 : 유기물의 혐기성 분해반응에서 최종메탄발생량은 시료의 화학적 조성 및 물리/화학적 결합형태 등과 같은 기질 특성의 함수이며, 최대메탄발생율은 대상기질의 특성에 의해 결정되는 가수분해 및 산생성반응의 동력학적 특성과 산생성반응에 대한 최종생성물의 농도함수로 나타낼 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 최종메탄발생량에 대한 최대메탄발생율의 비

를 이용하여 유기물의 혐기성 분해특성을 평가하기 위한 방법을 연구하였으며, 이 비율 중추비(pivotal ratio, PR)로 정의하였다. 회분식 생분해도 실험에서 중추비는 식(14)를 시간에 대해 미분하고 정리함으로써 식(15)과 같이 전체 혐기성반응의 1차 반응속도상수(k)와 같은 값을 가짐을 알 수 있다.

$$PR = \left(\frac{dS_2}{dt} \right)_{\max} / S_2^m = k \quad (15)$$

여기서, k = overall first order reaction rate constant (d^{-1})

혐기성 분해반응에 대한 1차반응속도상수는 유기성폐기물의 생분해도 실험에서 쉽게 얻어질 수 있으며, 지금까지 보고된 여러문헌에서 유기성폐기물의 혐기성 분해특성을 평가하기 위하여 가장 일반적으로 사용하고 있는 인자 중의 하나이다.^{11, 12, 13)} 그러나, 아직까지 생분해도 실험으로부터 얻어지는 1차반응속도상수 만으로는 혐기성 분해특성을 정량적으로 평가할 수 없었으며, 여러문헌에서 단지 여러가지 시료들에 대한 상대적인 생분해속도의 비교에 그치고 있는 실정이다.¹²⁾ 본 연구에서 1차반응속도상수와 등식으로 평가된 중추비(PR)는 식(13)을 정리함으로써 메탄생성반응의 속도상수(k_2)와 율속단계결정변수(DR)의 합수로 식(16)과 같이 나타낼 수 있다.

$$PR = k_2 \exp \left(\frac{DR}{1 - e^{DR}} \right) \quad (16)$$

Fig. 3에서는 유기물의 혐기성 분해특성을 메탄생성반응의 반응속도상수(k_2)에 대한 중추비(PR)의 비의 합수로 설명하고 있다. 이 그림에서 보면 율속단계결정변수(DR)는 메탄생성반응속도상수(k_2)에 대한 중추비의 비가 0.368일 때를 기준으로 하여 양 또는 음의 값을 가지고 지수적으로 증감하는 특성을 가지는 것으로 평가되었으며, 메탄생성반응의 속도상수(k_2)를 본 연구에서와 같이 $0.377d^{-1}$ 로 가정할 때 유기물의 혐기성 분해특성을 개략적으로 평가할 수 있는 한계 중추비는 약 $0.139d^{-1}$ 임을 알 수 있다. 따라서, 유기성폐기물의 혐기성 분해특성은 중추비와 율속단계결정변수의 상관관계로부터 회분식 생분해도 실험에서 비교적 쉽게 얻을 수 있는 전체 혐기성반응에 대한 1차반응속도상수(k)에 의해 정량적으로 평가가 가능함

을 알 수 있다.

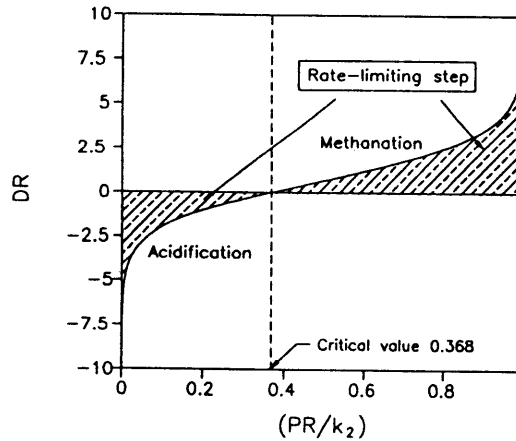


Fig. 3. Anaerobic degradation characteristics of organic wastes according to pivotal ratio(PR).

4.2. 유기물의 혐기성 분해특성 평가에

유기성폐기물 구성성분의 생분해특성 : 포도당, 녹말, CMC 및 카제인 등과 같은 유기성폐기물의 주요 구성성분에 대한 혐기성 회분식 생분해도 실험의 결과를 본 연구에서 정의한 율속단계결정변수(DR)를 이용하여 해석함으로써 생분해특성을 Table 2와 같이 정량적으로 평가하고, 문헌에서 보고하고 있는 결과들과 비교함으로써 모델의 타당성을 검토하였다.

Table 2. Anaerobic Degradation Characteristics on the Basic Components of Organic Wastes

Substrate/Parameter	DR	k_1/k_2	PR
Glucose	3.256	25.95	0.331
Starch	1.660	5.26	0.256
CMC	0.193	1.21	0.152
Casein	4.075	58.82	0.352

탄수화물의 가장 기본적인 형태인 포도당과 녹말에 대해 평가된 율속단계결정변수(DR) 값은 각각 3.26, 1.66으로서 양의 값을 보였으며, 이것은 산생성반응의 potential이 메탄생성반응에 비해 상대적으로 크다는 것을 나타내는 것으로 메탄생성반응이 전체 혐기성 분해반응의 율속단계로 작용할 가능성이 높다는 것을

의미한다. 또한, 율속단계결정변수(DR)로부터 두 기질에 대하여 얻어진 메탄생성반응에 대한 산생성 반응의 반응속도상수 비는 각각 26과 5.3이었다. 이것은 포도당과 녹말의 상대적인 혐기성 분해속도의 차이를 보여주는 것으로 포도당의 산생성반응이 녹말의 경우 보다 약 5배 가량 크다는 것을 나타낸다. 셀룰로스의 혐기성 분해특성을 평가하기 위하여 CMC에 대한 생분해실험의 결과를 해석하였다. 이때 율속단계결정변수(DR)와 메탄생성반응에 대한 가수분해 및 산생성반응속도상수의 비는 각각 0.193과 1.2로 평가됨으로서 가수분해 및 산생성반응이 비교적 빠르게 진행되는 것으로 평가되었다. 일반적으로 순수셀룰로스의 혐기성 분해반응은 녹말의 경우보다 약 10~30배 가량 느리지만 율속단계는 메탄생성반응인 것으로 보고되고 있다.^{4,10} 그러나, 목질계 셀룰로즈화합물로서 유기성폐기물의 주요성분중의 한가지인 식물유기체의 혐기성 분해반응에서는 가수분해반응이 전체 혐기성 분해반응의 율속단계인 것으로 알려지고 있다.⁴ 단백질은 protease에 의해서 아미노산으로 가수분해되며, 아미노산은 쉽게 메탄으로 전환되는 것으로 알려져 있으나, 방향족화합물로 이루어진 일부 자연산 단백질의 경우 가수분해 효소를 생산하기 위한 초기에 순용기가 요구되는 것으로 보고되고 있다.¹⁰ 본 연구에서는 우유에서 추출한 카제인의 혐기성 생분해도를 평가하였으며, 그 결과 율속단계결정변수(DR)는 약 4.1로 평가되어 가수분해 및 산생성반응속도의 포텐셜이 메탄생성반응의 경우 보다 59배나 큰 것으로 평가되었다. 이와 같이 율속단계결정변수(DR)를 이용한 유기성폐기물의 혐기성 분해특성에 대한 정량적인 평가 결과는 전체 혐기성 분해반응에 대한 1차 반응속도상수(k)와 같은 값을 가지는 중추비에 의해서 보다 쉽게 평가될 수 있다.

Table 3에서는 문헌에서 보고되고 있는 포도당, 녹말, 셀룰로즈 등과 대표적인 메탄전구물질인 초산에 대한 최대비기질이용율을 보여주고 있다.^{2,6} Fig. 4에서는 본 논문에서 제시한 모델의 타당성을 검토하기 위하여 모델에 의해서 평가된 메탄생성반응에 대한 산생성반응속도상수 비를 문헌^{2,6}에서 보고된 결과들에 기초를 두고 계산된 초산에 대한 각 시료들의 최대비기질이용율의 비와 비교하고 있다.

Table 3. Maximum Specific Substrate Utilization Rate on Basic Components of Organic Waste Reported in Literatures

Substrate/Reference	Noike, et al. (1985) ²⁾	Ghosh, et al. (1978) ⁶⁾
Glucose	66.2	48.0
Starch	37.5	—
Cellulose	1.3	10.6
Acetate	4.1~10.9	1.8

이때 포도당의 경우 본 모델에서 얻어진 값은 약 26으로서 Ghosh 등의 결과인 27에 근접하는 값을 보였으며, 녹말과 셀룰로스의 경우에 있어서도 Noike 등 및 Ghosh 등의 결과^{2,6}에 의해서 평가된 값들의 분산영역에 존재함을 확인할 수 있다.

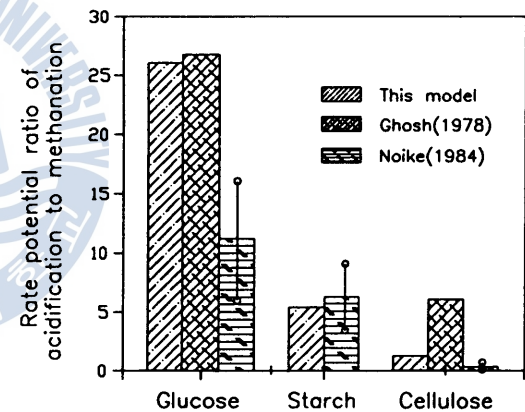


Fig. 4. Comparison of anaerobic degradation characteristics for the various carbohydrates with previous studies.

유기성폐기물의 생분해 특성 : 주방폐기물을 비롯한 종이류, 음식물포장지, 정원폐기물 등 여러가지 유기성폐기물의 혐기성 생분해도 실험의 결과들을 본 모델을 이용하여 해석함으로써 혐기성 분해특성을 Table 4와 같이 평가하였다. 종이류 폐기물의 경우 식료품가공산업장에서 발생되는 포장지(bleached food board) 및 기름종이(unbleached and was coated paper)와 신문지, 사무실용 백상지에 대한 율속단계결정변수(DR) 값은 각각 -0.295, -0.896, -1.176, -0.040로 평가되었으며, 종이류 폐기물의 혐기성 분해반응에 대한 율속단계는 가수분해 및 산생성반응임을 알

수 있었다. 이때 종이류 폐기물의 율속단계결정변수(DR)로부터 계산된 산생성반응의 속도상수 값은 포장지, 기름종이, 신문지 및 사무실용 백상지에 대해서 각각 0.291d⁻¹, 0.154d⁻¹, 0.117d⁻¹, 그리고 0.363d⁻¹로서 백상지와 포장지의 가수분해 및 산생성반응속도가 상대적으로 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 종이류의 용도에 따라 제조공정에서 차이를 보이는 표백, 코팅 등의 물리화학적 처리와 신문지에 인쇄된 잉크 등이 생분해특성에 미치는 영향을 정량적으로 설명해 주는 결과이다.

Table 4. DR and PR of Various Organic Wastes in Anaerobic Degradation

Waste/Parameter	PR	DR	k ₁ /k ₂
<i>Food Packing Wastes</i>			
Food board	0.119	-0.295	0.745
Wax paper	0.083	-0.896	0.408
<i>Yard Wastes</i>			
Glass	0.084	-0.875	0.417
Leaves	0.084	-0.875	0.417
<i>Paper Wastes</i>			
Newspaper	0.069	-1.176	0.309
Office paper	0.136	-0.040	0.961
<i>Food Wastes</i>			
Rural area	0.096	-0.665	0.514
Restaurant	0.166	0.375	1.462

정원폐기물의 생분해특성 평가에서 율속단계결정변수(DR) 값은 잔디와 나뭇잎에서 공히 -0.875로 평가되어 가수분해 및 산생성반응이 율속단계로 작용함을 알 수 있었으며, 이것은 잔디 및 나뭇잎의 주요 구성성분이 생분해가 어려운 목질계 셀룰로오스화합물 등으로 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다. 주방폐기물의 생분해특성의 평가에서는 율속단계결정변수(DR) 값이 농촌지역에서는 -0.665였으나, 식당에서는 0.365로서 발생원에 따라 큰 차이를 보였는데 이것은 생분해특성이 다양한 곡류, 육류, 채소류 등으로 구성된 주방폐기물의 조성 차이 때문인 것으로 사료된다.

이상과 같이 유기성폐기물의 혐기성 분해특성은 혐기성 회분식 생분해도 실험의 결과를 동력학적으로 해석함으로 얻어지는 율속단계결정변수 또는 중추비

(1차반응속도상수)에 의해 정량적으로 평가할 수 있으며, 그 결과는 혐기성 처리공정의 설계 및 운전조건의 결정 뿐만 아니라 공정의 효율을 증진시키기 위한 전처리, 공정의 개선 등에 폭넓게 활용이 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 회분식 혐기성 생분해도 실험의 결과를 동력학적으로 해석하는 방법을 이용하여 유기물의 혐기성 분해특성을 정량적으로 평가하기 위하여 간편하게 이용할 수 있는 방법에 대한 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 유기물의 혐기성 분해특성은 산생성반응율과 메탄 생성반응율의 잠재값의 대수차로서 정의되는 율속단계결정변수(DR)에 의해서 정량적인 평가가 가능하였다.
- 율속단계결정변수(DR)의 값이 양 또는 음을 가짐에 따라 혐기성반응의 율속단계가 결정이 되며, 이 값의 고저에 따라 혐기성 분해의 동력학적 특성이 결정되었다.
- 율속단계결정변수(DR)는 최종메탄발생량에 대한 최대메탄발생율의 비로 정의되는 중추비(PR)의 함수이며, 유기물의 혐기성 분해특성은 회분식 생분해도 실험의 결과로부터 구한 중추비에 의해서 효율적으로 평가가 가능함을 알 수 있었다.
- 유기성폐기물의 회분식 생분해도 실험의 결과를 이용하여 혐기성 분해특성을 평가한 결과 일부 주방폐기물을 제외한 대부분의 유기성폐기물들에 대한 율속단계결정변수(DR) 값은 음의 값을 보여 혐기성 분해시 가수분해 및 산생성반응이 율속단계로 작용하는 것으로 평가되었으며, 주방폐기물의 경우 조성의 차이가 혐기성 분해특성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 평가되었다.
- DR 및 PR을 이용한 유기물의 혐기성 분해특성의 정량적인 평가결과는 향후 지속적인 연구후의 혐기성 처리공정의 설계 및 경제적인 운전조건의 결정에 뿐만 아니라 공정의 효율을 증진시키기 위한 전처리, 공정의 개선 등에 폭넓게 활용가능할 것으로 사료된다.

기 호 설 명

- DR : Determinant of rate-limiting step in an anaerobic degradation processes.
- k : Overall kinetic constant(d^{-1}).
- k_1 : Kinetic constant(d^{-1}) on the acidification.
- k_2 : Kinetic constant(d^{-1}) on the methanation.
- PR : Pivotal ratio representing the ratio of maximum methane production rate to the ultimate methane production.
- S_1 : Biodegradable substrate concentration(mg COD/L).
- S_{10} : Initial concentration of biodegradable substrate (mg COD/L).
- S_2 : Concentration of final products of acidification (mg COD/L).
- S_{2m1} : Theoretical maximum concentration of final products of acidification(mg COD/L).
- S_{2m} : Maximum concentration of final acidification products(mg COD/L).
- S_{2p} : Cumulative final products of acidification(mg COD/L).
- S_{2r} : Cumulative final products of acidification which is converted to methane(mg COD/L).
- S_3 : Cumulative methane production in COD equivalent (mg COD/L) at time t(day).
- S_{3m} : Ultimate methane production in COD equivalent (mg COD/L).

참 고 문 헌

1. Lin, K. W., Patterson, J. A. and Ladish, M. R., "Anaerobic fermentation : microbes from ruminants," *Enzyme Microb. Technol.*, 7, 98~107(1985).
2. Noike, T., Endo, G., Chang, J. E., Yaguchi, J. I. and Matsumoto, J. I., "Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion," *Biotech. Bioeng.*, 27, 1482~1485(1985).
3. 신항식, 송영채, 배병욱, "유기성폐기물의 혐기성 분해특성(I) : 메탄전환율, kinetic, 기질입자 크기에 대한 효과," *대한환경공학회지*, 17(3), 237~245(1995a).
4. Gijzen, H. J., "Anaerobic Digestion of Cellulosic Waste by a Rumen Derived Process," Ph. D. thesis, University on Nijmegen, The Netherlands(1987).
5. Eastman, J. A. and Ferguson, J. F., "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion," *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 53(3), 352~266(1981).
6. Ghosh, S. and Klass, D. L., "Two-phase anaerobic digestion," *Process Biochemistry*, April, 15~24(1978).
7. Fox, P. and Pohland, F. G., "Anaerobic treatment applications and fundamentals : substrate specificity during phase separation," *Wat. Environ. Res.*, 66(5), 716~724(1994).
8. Ghosh, S. and Pholand, F. G., "Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion," *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 46, 748~759(1974).
9. Ali, B. and Atalay, F. S., "Mathematical models for methane production in batch fermenters," *Biomass*, 11, 173~184(1986).
10. Joubert, W. A. and Britz, T. J., "The effect of pH and temperature manipulation on metabolic composition during acidogenesis in a hybrid anaerobic digester," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 24, 253~258(1986).
11. Henze, M. and Harremoes, P., "Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors-a literature review," *Wat. Sci. Technol.*, 15, 1~101(1983).
12. Owens, J. M. and Cynoweth, D. P., "Biochemical methane potential of municipal solid waste(MSW) components," *Wat. Sci. Technol.*, 27(2), 1~4(1993).
13. Shin, H. S., Moon, M. J., Lee, J. J., Chung, Y. J., Song, Y. C. and Bae, B. U., "Anaerobic Treatability of Food Waste with High Salt Concentration," in *Proceedings of the Seventh International Symposium on Anaerobic Digestion*, Cape Town, South Africa, 23~27 January, pp. 120~129(1994).
14. Field, J., Sierra-Alvares, R. and Lettinga, G., "Effect Wastewater Characteristics and Environmental Factors," *International Course on Anaerobic Wastewater Treatment*, Wageningen Agricultural University, June 26~August 7(1991).