

工學碩士 學位論文

입자성 유기물의 가수분해 및 산발효
공정의 동역학 모델

**Kinetic Model of Anaerobic Hydrolysis and
Acidogenesis of Particulate Organics**

指導教授 宋 永 彩

2002年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 金 熙 璟

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iii
Abstract	iv
Nomenclature	vi
I. 서론	1
II. 문헌연구	3
2.1 혐기성 소화	3
2.2 동역학 모델	6
III. 가수분해 및 산발효 모델 개발	9
3.1 모델 개요	9
3.1.1 가수분해 효소에 대한 물질수지	10
3.1.2 기질에 대한 물질수지	14
3.2 모델 검증을 위한 실험자료	20
3.3 모델 평가 방법	21
3.4 파라미터 평가 방법	23
IV. 결과 및 고찰	25
4.1 모델 파라미터의 민감도 해석	25
4.2 파라미터 값의 결정	29

4.3 모델의 활용예	34
V. 결론	39
VI. 참고문헌	40
감사의 글	44

List of Tables

Tables. 3.1 The conversion of experimental data into COD20

List of Figures

Fig. 2.1 Schematic diagram of anaerobic degradation5

Fig. 3.1 Conceptual model for hydrolysis and acidogenesis
of particulate 11

Fig. 3.2 Algorithm of processing for modelling work 22

Fig. 4.1 Relative sensitivity of 12 model parameters on the
VFA concentration 27

Fig. 4.2 Relative sensitivity of 12 model parameters on the
SCOD 28

Fig. 4.3 Sensitivity functions of S_s for 8 parameter 31

Fig. 4.4 Sensitivity functions of S_a for 8 parameter 32

Fig. 4.5 Simulation results of VFA and SCOD for
hydrolysis and acidogenesis of food waste 33

Fig. 4.6 Behavior of hydrolytic enzyme in (a) the acidogens cell and
(b) the bulk liquid according to dilution rate 36

Fig. 4.7 Predicted behavior of (a) VFA and (b) SCOD
at various dilution rate 37

Fig. 4.8 Predicted behavior of (a) biomass of acidogens and
(b) particulate COD at various dilution rate 38

Kinetic Model of Anaerobic Hydrolysis and Acidogenesis of Particulate Organics

Kim, Hui Kyoung

**Department of Civil and Environmental Engineering,
Graduate School, Korea Maritime University**

Abstract

A model, which was based on the rational assumptions, i) particulate organic matter in anaerobic degradation process are firstly hydrolyzed to soluble organics by hydrolytic enzyme, and ii) the production of the hydrolytic enzyme in the acidogens is induced by shortage of the soluble organics, and iii) the production rate is proportional to the acidification rate, was proposed to describe the hydrolysis and acidogenesis of particulate organic matter. The proposed model was consisted of 6 unknown variables, and 12 model parameters. In order to estimate the parameters, the mass balance equations for 6 variables were derived for a semi batch acidogenic reactor. The sensitivity analysis for VFA and SCOD as the state variables was performed and the parameters were classified into three groups, i.e.

more sensitive group, sensitive group and less sensitive group. In order of the group sensitivity, the model parameters were determined by a nonlinear regression using the experimental data from the acidogenic reactor treating food waste. The experimental data was well fitted to the state variables of the model, and the adequacy of the description of the hydrolysis and acidogenesis could be improved if the model made up for the kinetic expressions to represent the effects of factors such as pH, temperature and substrate and product inhibition. The results of simulation under various dilution rates showed that the model might be a useful tool for design and optimization of acidogenic reactor of particulate organics.

Nomenclature

E_m	Hydrolytic enzyme within acidogens(mg/L as COD)
E_b	Hydrolytic enzyme in bulk solution(mg/L as COD)
S_{sc}	Soluble monomer COD(mg/L)
S_a	Total VFA concentration(mg/L as COD)
X_a	Biomass concentration for acidogens(mg/L)
S_p	Particulate COD(mg/l)
K_a	Saturation constant for acidogenesis(mg/L as COD)
Y_{em}	Hydrolytic enzyme yield(mg E_m /mg VFA production)
k_a	Maximum specific monomer utilization rate(mg/COD/mg VSS/hr)
K_{em}	Enzyme constant(mg/L)
k_{pla}	Mass transfer coefficient for hydrolytic enzyme(mg/mg. day)
k_{ed}	Denaturation constant of hydrolytic enzyme(L/hr)
k_h	Hydrolysis constant(L/hr)
σ	Equilibrium constant for adsorption and desorption of the enzyme
K_p	Saturation constant for hydrolysis(mg/L)
y_x	Acidogens biomass yield(mg/mg)
k_{xd}	Decay constant for acidogens biomass(/hr)
a	Acidogens biomass constant

I. 서론

혐기성 소화는 유기물의 안정화와 메탄가스를 부산물로 얻을 수 있다는 장점으로 인해 하수 슬러지, 음식물 쓰레기, 농축산 폐기물 등의 유기성폐기물 처리에 널리 이용되고 있다. 혐기성 소화조에서 일어나는 고분자 유기물의 분해반응은 혐기성 미생물군에 의해 진행되는 가수분해, 산생성반응, 초산생성반응 및 메탄생성반응 등의 일련의 생물학적인 연속반응들로 이루어진다. 일반적으로 입자성 유기물의 함량이 높은 유기성 폐기물의 경우 혐기성 반응속도는 산발효 반응의 전 단계인 가수분해 반응이 전체반응을 지배하는 율속 단계인 것으로 보고되고 있다[9, 10]. 따라서, 혐기성 소화에 대한 입자성 유기물의 가수분해 반응을 효과적으로 설명하기 위하여 지금까지 많은 연구자들에 의해 여러 가지 동력학 모델들이 개발되어 왔다. Estaman 등(1980)은 가수분해 동력학을 단순히 잔류 입자성 유기물의 농도에 비례하는 1차식으로 설명하였으며, Valentini 등(1995)은 입자성 유기물의 가수분해 반응이 기질과 미생물의 농도에 비례하는 1차 반응 모델을 제안하였다[9, 15]. 그러나 이러한 모델들은 소화조 내에 가수분해 효소가 충분히 존재하는 것으로 가정하여 가수분해 반응과 관련된 여러 가지 인자들의 영향을 단순화시켜 표현한 것이다. 따라서, 몇 년 전까지는 다양한 폐기물의 혐기성 반응을 명확히 설명할 수 없었으며, 특히 폐기물의 특성을 고려한 공정의 최적 운전 및 설계에 어려움이 많았다. 그러나 최근에 들어 혐기성소화 대상물질의 특성과 환경조건에 따른 입자성 유기물의 가수분해 반응을 설명하기 위해 Monod식 형태의 동력학으로 가수분해 및 산발효반응을 설명하는 방법들이 제안되고 있다[5, 16]. 또한, Chen 등(1980)은 낙농폐기물, 하수 슬러지 등의 혐기성 소화를 설명하기 위하여 변형된 Contois식을 제안하

였고, Vavilin 등(1996)은 가수분해 미생물의 입자표면 부착과 분해의 2상 가수분해 모델을 제시하였다. 그러나 Monod식과 Contois식은 용해성 유기물의 반응을 설명하기 위해 개발된 식으로 입자성 유기물의 가수분해 반응을 설명하기에는 이론적인 접근의 한계성을 지니고 있다.

따라서, 본 논문에서는 산발효균에 의하여 가수분해효소가 생성되며 생성속도는 산발효 속도에 비례하고 가수분해 산물의 부족에 의해서 촉진된다고 가정한 가수분해 및 산발효 모델을 제안하였다. 또한, 음식물쓰레기를 이용한 산발효 실험결과를 대상으로 비선형 회귀분석법을 이용하여 제안한 모델의 파라미터들을 결정하였으며, 산발효 공정의 회색을 변화에 따른 공정의 거동을 모사 하였다. 특히, 본 논문에서 제안한 모델은 입자성 유기물을 함유한 유기성폐기물의 처리를 위한 혐기성 소화공정의 효과적인 설계 및 운전에 기여할 것으로 기대된다.

II. 문헌연구

2.1. 혐기성 소화

혐기성소화에서 혐기성 분해 과정은 크게 세 단계로 구분할 수 있다. 첫째 단계는 고형물 및 용해성 유기물이 가수분해되어 고리가 긴 유기산 및 알코올, 수소, CO₂ 등을 생성하는 단계이다. 두 번째 단계는 산생성균에 의해 첫째 단계에서의 생성물을 분해하여 아세트산, 수소, CO₂를 생성하는 산 생성단계이다. 마지막으로 세 번째 단계에서는 아세트산을 분해하여 CH₄ 및 CO₂를 생성하거나 CO₂와 H₂를 CH₄로 전환시키게 된다[20].

가수분해는 여러 종류의 미생물들이 분비하는 cellobiose, amylase, protease 등의 체외효소(extracellular enzymes)에 의해 고분자 물질이 당, 지방산, 아미노산, 글리세롤과 같은 가용성 저분자 물질로 분해되는 과정으로 이 과정에 의해서 고분자 물질이 미생물의 세포막을 통해 체내로 흡수되어 대사와 성장 에너지원으로 이용된다. 이 가수분해 반응은 pH, 온도 뿐 만 아니라 고형물의 형태, 크기, 및 잔류농도에 영향을 받고, 가수분해 반응의 산물인 유기산에 의해서도 저해를 받는 등의 복잡한 반응으로 전체 혐기성 소화반응의 율속 단계라고 알려져 있다[9, 10].

혐기성 소화는 또한 여러 종류의 미생물이 관여하는 복잡한 생물학적 반응으로 알려져 있으며 이들 다양한 미생물들은 크게 산 생성균과 메탄 생성균으로 나눌 수 있다. 산 생성균은 주로 통상 혐기성 미생물로 구성되어 있는데 이들은 주로 단백질, 탄수화물, 리그닌, 지방산 등의 복잡한 유기물을 비교적 간단한 유기물로 전환시키는 일을 담당한다. 이때 생성되는 주된 생성물들은 acetic acid, propionic acid, butyric acid,

valeric acid 등의 휘발산과 lactic acid, ethanol, CO₂ 등이다. 메탄 생성균(methanogenic bacteria)은 절대 혐기성 미생물(stric anaerobe)로 이들은 산 생성균이 만들어 낸 생성물들을 이용하여 혐기성 소화의 최종산물인 메탄가스와 CO₂를 생성한다. Fig. 2.1은 이들 산 생성균과 메탄 생성균이 관여하는 혐기성 소화의 전체 반응을 간략하게 나타낸 것이다.

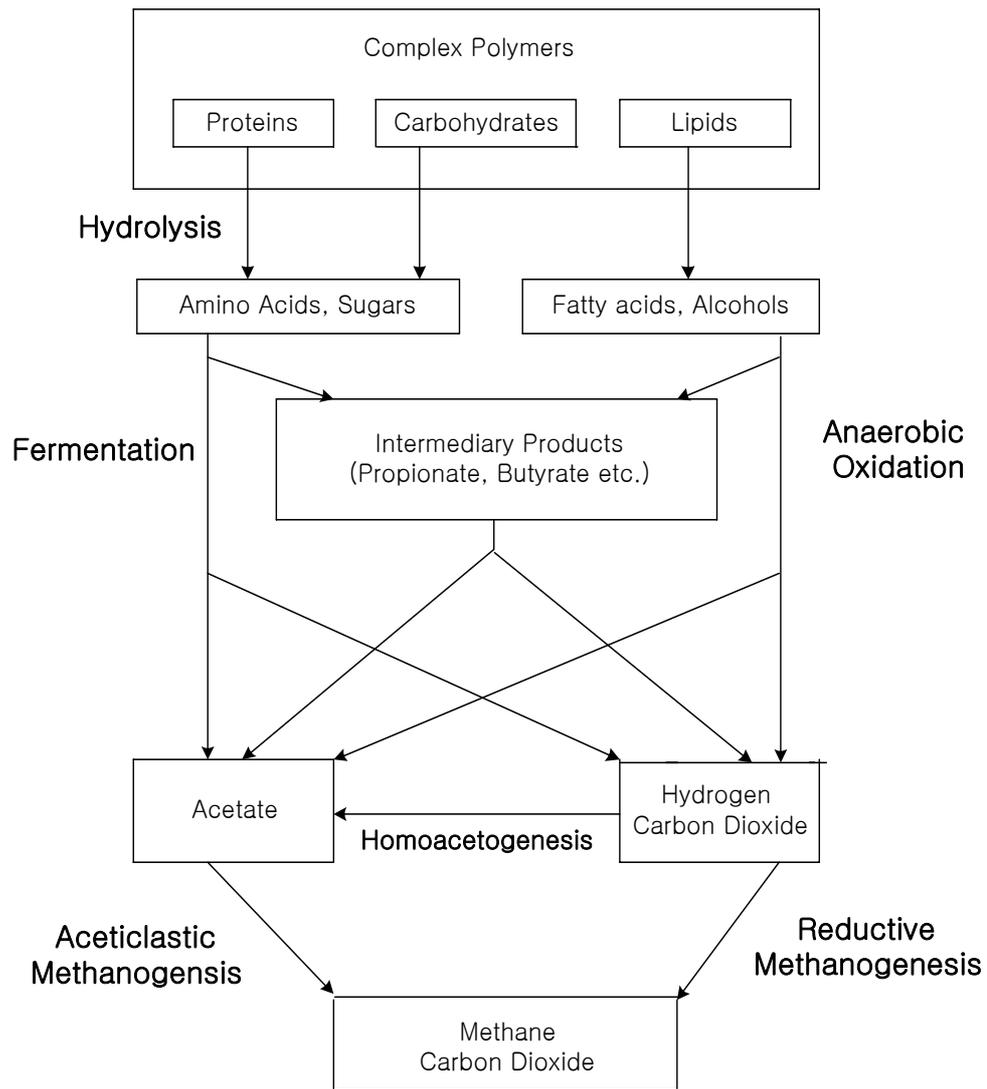


Fig. 2.1 Schematic diagram of anaerobic degradation

2.2. 동역학 모델

고형물 및 용해성 유기물이 다량 함유된 기질의 가수분해 반응은 pH, 온도 뿐 만 아니라 고형물의 형태, 크기, 및 잔류농도에 영향을 받고, 가수분해 반응의 산물인 유기산에 의해서도 저해를 받는 등의 복잡한 반응으로 전체 혐기성 소화반응의 율속 단계(rate-limiting step)라고 알려져 있다[9, 10]. 이러한 가수분해 반응의 결정이 전체 혐기성 소화 반응의 결정에 영향을 미치므로 가수분해 반응에 영향을 미치는 인자들 또한 혐기성 소화반응에서 중요하게 고려되어져 왔다. 지금까지 가수분해 반응에 영향을 미치는 인자들을 고려한 동역학 모델들이 많이 개발되어져 왔지만 용해성 유기물의 반응을 설명하기 위해 개발된 식이 다수이므로 입자성 물질의 가수분해 반응의 이론적 접근에는 한계성을 지니고 있어서 혐기성 반응을 효과적으로 설명하기에는 다소 미흡하였다.

우선 지금까지 문헌에서 보고된 동역학 모델들을 살펴보면, 고형물의 형태나 크기에 따른 영향으로 가수분해 반응이 진행될 경우, 분해 가능한 미립자 유기물로부터 농도에 대한 1차 식을 적용할 수 있으며, 이식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[18].

$$\frac{dS_p}{dt} = -k_h S_p \quad (1)$$

S_p 는 분해 가능한 미립자 유기물(MA^{-3})이고, k_h 는 가수분해상수(T^{-1})이다. 회분식에 대해서는 (1)식에 의해 (2)식을 유도할 수 있으며, 정상 상태에서 완전 혼합 반응조(CSTR)에 대해서는 (1)식으로부터 (3)식을 얻을 수 있다.

$$S_p = S_{p_0} e^{-k_h t} \quad (2)$$

$$S_p = \frac{S_{p_0}}{1 + k_h \theta} \quad (3)$$

또한 Estaman과 Ferguson(1980)의 가수분해 동력학 식이 있다. 이 모델은 단순히 잔류 입자성 유기물의 농도에 비례하는 1차 식으로 표현된 식으로서 설명하였다[9]. Valentini 등(1997)은 입자성 유기물의 가수분해 반응이 기질과 미생물의 농도에 비례하는 1차 반응모델을 제안하였다. 이 모델은 높은 부유성 유기물(SS)농도를 가진 슬러지나 폐수의 혐기성 처리에 적용된 모델로 Michaelis-Menten식을 이용하여 다음과 같이 kinetic식으로 표현하였다[15].

$$\frac{ds}{dt} = -K_{HA} S X_A \quad (4)$$

(A=0~1사이의 상수 값, $K_{HA}=A$ 값에 따른 지름상수)

Merkel 등(1976)은 회분식 그리고 반회분식을 통해 미생물 군들 간의 분해과정과 율속 단계의 설명을 다음의 Monod식을 이용한 동력학에 의해 설명되어 진다고 제안하였다[14].

$$r_s = V_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (5)$$

여기서 r_s 는 기질 분해율이며, C_s 는 기질 농도, K_s 는 반속도 상수, V_{\max} 는 최대 기질 분해율이다. Chen과 Hashimoto(1980)은 낙농폐기물, 하수 슬러지 등의 혐기성 소화를 설명하기 위하여 변형된 Contois 식을 제안

하였고, Vavilin 등(1996)은 가수분해 미생물의 입자표면 부착과 분해의 입자표면 부착과 분해의 2상 가수분해 모델을 제시하였다[5, 17].

$$v_H = K_H X \quad (6)$$

$$v_H = v_{mH} B \frac{X/B}{K_s + X/B} \quad (7)$$

각각 생분해 가능한 부유성 고형물(SS)과 가수분해 생성물이다. 여기서 v_H 는 고형물 분해율, v_{mH} 는 최대 비 가수분해율이며, X와 B 는

Ⅲ. 가수분해 및 산발효 모델 개발

3.1. 모델 개요

본 연구에서는 입자성 유기물과 용해성 유기물, 산발효균 및 가수분해 효소 등의 상호작용에 의해서 진행되는 가수분해 및 산발효 반응 모델을 개발하였다. 본 모델에서 초산균, 프로피온산균, 낙산균 등의 산발효균은 용해성 유기물을 산발효 시키는 과정에서 생성되는 유기산, 수소, 이산화탄소 등을 포함한 부산물 중의 한 가지로서 가수분해 효소를 생성시킨다. 이때 산발효균 내부에서 생성된 가수분해 효소는 외부액상과의 농도 구배에 의해 액상으로 배출된다. 액상으로 배출된 가수분해 효소는 다시 유기물 입자표면과의 친화도 등에 영향을 받으며 입자 표면으로 흡착된다. 이러한 일련의 연속반응으로 진행되는 가수분해 반응은 전체 혐기성 분해 반응의 속도를 결정하는 율속 단계이며 입자성 유기물로부터 용해성 유기물을 생산하게 된다. 이 과정에서 가수분해효소의 일부는 변성되어 활성을 잃어버리고 생성된 용해성 유기물은 다시 혐기성 미생물에 의해서 유기산으로 전환된다. 이때 가수분해 효소는 용해성 유기물의 부족에 의해서 축진되고 일부는 산발효 반응의 부산물로서 생성된다.

따라서, 본 연구에서는 가수분해 및 산발효 과정을 Fig. 3.1과 같이 4가지의 노드와 5가지의 전달 과정으로 진행된다고 가정하였다.

3.1.1. 가수분해 효소에 대한 물질수지

산발효균은 용해성 유기물의 산발효 과정에서 유기산, 수소, 이산화탄소 등을 포함한 부산물 중의 한가지로서 가수분해 효소를 생성시킨다. 이때 가수분해 효소의 생성속도는 용해성 유기물의 부족에 의해서 촉진되고 산발효 속도에 비례한다고 가정하였다. 식(8)은 산발효균 내부에서 진행되는 가수분해 효소의 생성 속도식을 표현하였다.

$$r_{em} = Y_{em} \times r_a \times \left[\frac{K_{em}}{K_{em} + S_{sc}} \right] \quad (8)$$

여기서, r_a 은 산발효속도식이며, Y_{em} 은 가수분해효소의 생성수율(mg E_m /mg VFA production), K_{em} 은 가수분해 효소의 생성촉진상수(mg/L)이다. 산발효균 내부에 생성된 가수분해 효소는 외부액상과의 농도 구배에 의해 액상으로 배출되며, 배출율은 식(9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$r_{et} = k_{p,La}(E_m - E_b) \quad (9)$$

여기서, $k_{p,La}$ 는 물질전달계수, E_m 및 E_b 는 각각 산발효균 내부와 액상에서 가수분해 효소의 농도이다. 이 과정에서 가수분해 효소의 일부는 온도나 pH 등의 환경조건에 의해서 변성되어 활성을 잃어버리게 된다. 가수분해 효소의 변성 속도식은 식(10)과 같이 1차식으로 표현할 수 있다.

$$r_{ed} = -k_d E_{bs} \quad (10)$$

여기서 k_d 는 변성계수이며, E_{bs} 는 액상 및 고형물 입자표면에 존재하는 가수분해 효소이다.

산발효조에서 산발효균의 밀도를 ρ_a 이라 가정하면, 산발효조 내에 존재하는 전체 산발효균의 부피는 VX_a/ρ_a 로 정의된다. 이 때 산발효균의 밀도 ρ_a 를 1.0이라 가정하면 산발효조에서 산발효균 내부에 존재하는 가수분해 효소의 평균 농도는 아래 식에서 보는 바와 같이 X_aE_m 으로 표현될 수 있다.

$$E_{m,av} = \frac{X_aVE_m}{\rho_a V} = X_aE_m \quad (11)$$

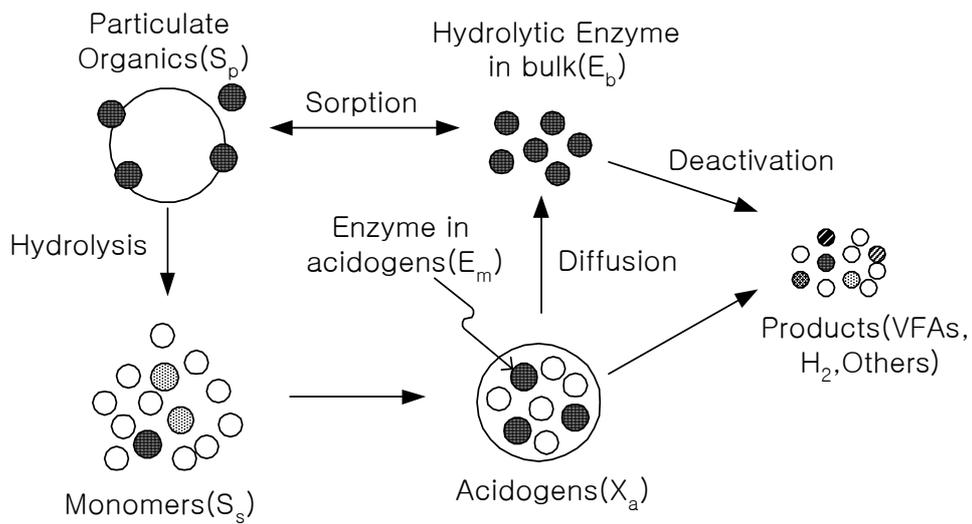


Fig. 3.1 Conceptual model for hydrolysis and acidogenesis of particulate

산발효조에 존재하는 가수분해 효소의 평균농도는 아래 식(12)와 같이 산발효균 세포내부의 효소와 외부액상으로 분비된 효소로 구분할 수 있다.

$$\begin{aligned} E &= E_{m,av} + E_{bs} \\ &= X_a E_m + E_b + E_s \end{aligned} \quad (12)$$

따라서, 입자성 유기물을 1일 1회 주입하고 희석수를 연속 주입하는 완전혼합형 산발효조에서 산발효균 내부에 함유된 가수분해 효소의 물질수지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} X_a V \frac{d(E_{m,av})}{dt} &= FX_{a0} E_{m,av} - QX_a E_{m,av} \\ &\quad + VX_a r_{em} - VX_a r_{et} \end{aligned} \quad (13)$$

위의 식에서 유입폐기물에 함유된 산발효균을 무시하고 정리하면 다음 식과 같이 간단히 쓸 수 있다.

$$\frac{d(X_a E_m)}{dt} = -DX_a E_m + X_a r_{em} - X_a r_{et} \quad (14)$$

액상 및 고형물 입자표면에 존재하는 가수분해 효소에 대한 물질수지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V \frac{dE_{bs}}{dt} = QE_{bs0} - QE_{bs} + X_a V r_{et} - V r_{ed} \quad (15)$$

회분식 형태의 반응조라 가정하면, 다음 식(16)으로 표현된다.

$$\frac{dE_{bs}}{dt} = -DE_{bs} + X_a r_{et} - r_{ed} \quad (16)$$

여기서, E_{bs} 는 E_b 와 E_s 의 합이며, E_b 와 E_s 의 관계는 액상의 가수분해 효소와 유기물 입자표면의 흡착에 의해 결정되므로 Langmuir 등은 흡착식이 적용될 수 있다. 흡착 반응은 신속히 진행되어 평형상태에 도달하며, 흡착정도는 가수분해효소와 입자표면과의 친화도 등에 의해 영향을 받는다. 이때 효소에 의해서 덮여진 입자의 표면적 또는 중량 비는 다음과 같이 Langmuir 등은 흡착식을 이용하여 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} R_{se} &= \frac{E_s}{S_p} \\ &= \frac{\sigma E_b}{1 + \sigma E_b} \end{aligned} \quad (17)$$

여기서, σ 는 효소의 흡착과 탈착 사이의 평형상수이다. 따라서, E_s 는 다음과 같이 계산된다.

$$E_s = \frac{\sigma E_b S_p}{1 + \sigma E_b} \quad (18)$$

또한, 위의 식(18)을 E_{bs} 에 대해 정리하면 다음 식으로 표현된다.

$$\begin{aligned}
E_{bs} &= E_b + \frac{\sigma E_b S_p}{1 + \sigma E_b} \\
&= \frac{E_b + \sigma E_b^2 + \sigma E_b S_p}{1 + \sigma E_b}
\end{aligned}
\tag{19}$$

위의 식(19)를 E_b 의 함수로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dE_b}{dt} = - DE_b + X_a r_{et} - r_{ed}
\tag{20}$$

3.1.2. 기질에 대한 물질수지

① 가수분해 동역학

가수분해 반응은 입자성 유기물의 표면에 흡착된 가수분해 효소의 작용에 의해서 진행되며 입자성 유기물로부터 용해성 유기물을 생산한다. 이때 입자성 유기물은 외부 액상의 농도 구배에 의해 외부의 액상의 유기물로 배출된다.

$$\frac{dS_s}{dt} = k_{p,La}(S_{sm} - S_s)
\tag{21}$$

여기서, S_{sm} 은 표면 단당류 농도이며, S_s 는 액상농도이다. 이때 음식물 쓰레기 시료를 1일 1회 주입하고 회석수를 연속 주입하는 완전혼합형 산발효조이므로 $k_{p,La}$ 값이 아주 커져 위의 식(21)은 무시 가능하다. 입자성 유기물의 표면 분해에 대한 반응 속도식은 다음과 같이 효소에 의해 덮여진 표면적 분율과 유입수와 유출수의 고형물 농도의 상대적인

함수로서 나타낼 수 있다.

$$r_h = k_h R_{se} A_p \quad (22)$$

입자의 표면 분해를 위한 유입수와 유출수의 고형물 농도의 함수로서 상대적인 비표면적(A_p)은 다음과 같이 나타낼 수 있다[16].

$$A_p = \frac{S_{\beta 0}^{1-n} S_p^n}{K_p + S_{\beta 0}^{1-n} S_p^n} \quad (23)$$

여기서, K_p 는 반속도 상수이며, n 은 고형물 입자의 형상 함수로서 구형 일 때 1/3, 실린더형일 때 1/2 그리고 디스크형 일 때 0 이다. 따라서 식(22)의 가수분해 속도식은 식(24)와 같이 표현될 수 있다.

$$r_h = \frac{k_h R_{se} S_{\beta 0}^{1-n} S_p^n}{K_p + S_{\beta 0}^{1-n} S_p^n} \quad (24)$$

위의 식을 이용하여 유입물의 고형물 농도와 발효조 내용물의 고형물 농도 항을 간단히 정리하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$r_h = \frac{k_h R_{se} S_p^\alpha}{K_p + S_p^\alpha} \quad (25)$$

② VFA에 대한 물질수지

산발효 공정에서 VFA 및 미생물 생체량, CO₂, 메탄 등의 성분이 형

성되지만 VFA에 비해 상대적으로 작은 부분을 차지하는 수소와 메탄의 발생량을 무시한다면 산발효 공정에서 대부분을 차지하며 생성되는 VFA는 외부 액상과의 농도 구배에 의해 액상으로 배출된다.

$$\frac{dS_a}{dt} = k_{p,La}(S_{ma} - S_a) \quad (26)$$

여기서, S_{ma} 는 산발효 공정내의 기질의 농도이며 S_a 는 외부액상에서의 기질의 농도이다. 산발효 공정에서 생산된 VFA 농도가 액상의 VFA 농도에 비해 훨씬 높으므로 위의 식(26) 또한 생략 가능하다. 산발효균은 입자성 유기물의 가수분해 반응에 의해 생성된 용해성 유기물을 이용함으로써 산발효시키는데 이 때, 단당류 입자는 액상의 단당류 농도와 산발효균 내부의 농도 구배에 의해 산발효균 내부로 섭취된다.

$$\frac{dS_m}{dt} = k_{p,La}(S_s - S_{sm}) \quad (27)$$

여기서, $S_s \gg S_{sm}$ 이므로 (27)식도 무시 가능하다.

따라서, 산발효 공정에서 생성되는 VFA 생성속도는 산발효 공정내에서 일어나므로 $S_{sm} \approx S_s$ 으로 나타낼수 있으므로 다음과 같이 Monod 식으로 나타낼 수 있다.

$$\gamma_a = \frac{k_a S_{sm} X_a}{K_a + S_{sm}}$$

$$\gamma_a = \frac{k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} \quad (28)$$

여기서 K_a 는 산발효속도에 대한 반속도 상수(mg/L)이며, k_a 는 최대 비산생성 속도이다. S_{sc} 및 X_a 는 용해성 유기물의 농도와 산발효균의 농도를 나타낸다. 따라서, 산발효균에 의해 생성된 유기산에 대한 물질수지는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$V \frac{dS_a}{dt} = QS_{a0} - QS_a + V(r_a)$$

$$\frac{dS_a}{dt} = -DS_a + r_a \quad (29)$$

③ SCOD에 대한 물질수지

산발효조에서 가수분해 산물인 SCOD(S_{sc})에 대한 물질수지는 다음 식으로 표현된다.

$$V \frac{dS_{sc}}{dt} = QS_{sc0} - QS_{sc} + V((r_h) - (r_a) - (r_{em}) + (r_{ed}) - (r_x) - (r_{xd})) \quad (30)$$

여기서, S_{sc} 는 TSCOD인 S_s (mg/L)에서 VFA 농도인 S_a (mg/L)과 가수분해 효소의 농도 S_e (mg/L)를 뺀 값으로서 다음과 같다.

$$S_{sc} = S_s - S_a - S_e \quad (31)$$

또한, r_a 와 r_{em} 그리고 r_x 는 각각 유기산의 생성속도, 가수분해효소의 생성속도, 산발효균의 생성속도이며, r_{xd} 는 산발효균의 변성 속도식으로

서 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$r_{xd} = -k_{xd}X_a \quad (32)$$

여기서 k_{xd} 는 산발효균에 대한 변성계수이며, X_a 는 산발효균의 농도이다.

④ 산발효균 생체량에 대한 물질수지

산발효균에 대한 물질 수지를 세우면 다음과 같다.

$$V \frac{dX_a}{dt} = FX_{a0} - QX_a + V(r_x) - V(r_{xd}) \quad (33)$$

유입 폐기물에서의 산발효균 농도를 무시하고 간단히 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dX_a}{dt} = -DX_a + r_x - r_{xd} \quad (34)$$

여기서 산발효균의 성장속도 r_x 는 Monod 식으로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_x = \frac{Y_x k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} \quad (35)$$

여기서, Y_x 는 산발효균의 생성수율이다.

따라서, 본 연구에서 개발된 가수분해 및 산발효 반응을 설명하기 위한 모델변수(X)는 [E_m , E_b , S_{sc} , S_a , X_a , S_p]로서 6개이며, 모델인자(P)는 [K_a , Y_{em} , k_a , K_{em} , k_{pla} , k_{ed} , k_h , σ , K_p , y_x , k_{xd} , a]로서 총 12개이다. 입자성 유기물의 산발효 반응에서 모델변수들에 대한 물질수지식을 총 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dE_m}{dt} = -DE_m + Y_{em} \times \frac{k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} \times \frac{K_{em}}{K_{em} + S_{sc}} - k_{pla}(E_m - E_b) \quad (36)$$

$$\frac{dE_b}{dt} = -DE_b + k_{pla}(E_m - E_b)X_a - k_d E_b \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{sc}}{dt} = & -DS_{sc} + \frac{k_h \sigma E_b S_p^a}{(1 + \sigma E_b)(K_p + S_p^a)} - \left(Y_{em} \times \frac{k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} \times \frac{K_{em}}{K_{em} + S_{sc}} \right) \\ & + \left(k_d \frac{E_b + \sigma E_b^2 + \sigma E_b S_p}{1 + \sigma E_b} \right) - \left(\frac{Y_x k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} - k_{xd} X_a \right) - \frac{k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} \end{aligned} \quad (38)$$

$$\frac{dS_a}{dt} = -DS_a + \frac{k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} \quad (39)$$

$$\frac{dX_a}{dt} = -DX_a + \frac{Y_x k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} - k_{xd} X_a \quad (40)$$

$$\frac{dS_p}{dt} = -DS_p - \frac{k_h \sigma E_b S_p^a}{(K_p + S_p^a)(1 + \sigma E_b)} + \frac{Y_x k_a S_{sc} X_a}{K_a + S_{sc}} - k_{xd} X_a \quad (41)$$

3.2. 모델 검증을 위한 실험자료

본 연구에서 제안한 가수분해 및 산발효 모델을 검증하기 위하여 사용한 실험자료는 전 처리된 음식물쓰레기를 1일 1회 정해진 시간에 투입하고 정량펌프를 이용하여 0.55d^{-1} 의 회석율로 회석수를 연속적으로 투입하고 발효산물은 연속적으로 배출하는 중온 반연속식 산발효조의 정상상태 실험결과이다(Table 3.1). 실험에서 얻은 용해성 유기물, 입자성유기물, VFA 등의 결과들은 모델에 사용하기 위하여 COD로 나타내었다. VFAs에 비해 상대적으로 작은 부분을 차지하는 수소와 메탄의 발생량은 계산에서 무시하였다.

Table 3.1 Experimental data used for verification of the model

Data Time(hr)	SCOD	VFACOD	TCOD
0.0000	13031.5000	4531.0330	17381.8000
1.0000	12761.8000	4266.1320	22875.2000
3.0000	13362.9000	4938.7780	25305.0000
6.0000	11150.2000	5202.5064	23664.0000
10.0000	9582.2200	4902.4274	17879.5000
16.0000	9146.7000	4272.1016	10367.1000
24.0000	9968.0000	4722.9130	13284.4000

3.3. 모델 평가 방법

Fig. 3.2에서는 본 연구에서 제안한 모델의 평가 및 검정을 위한 절차와 방법을 요약하였다. 먼저 입자성 유기물의 가수분해반응이 산생성균에 의해 생성되는 가수분해효소에 의해 진행되며, 가수분해 효소의 생성 속도는 용해성 유기물의 부족에 의해서 촉진되고 산발효 속도에 비례한다고 가정에 근거하여 가수분해 및 산발효 동력학식을 제안하였다. 제안된 동력학 식들을 이용하여 입자성 유기물을 처리하는 반연속식 산발효조를 대상으로 물질수지식을 유도하였다. 모델을 검증하기 위해 음식물쓰레기를 대상으로 본 연구실에서 수행한 산발효 실험결과를 조사 및 확보하였다. 모델 파라미터를 결정하기 위하여 먼저 산발효조에서 분석한 결과의 신뢰성이 높고 쉽게 측정 가능한 측정변수로 SCOD와 VFA를 선정하였으며, 파라미터들의 초기 값을 실험결과 및 선행한 문헌자료로부터 결정하였다. 실험자료를 이용한 파라미터 결정의 타당성을 높이기 위하여 측정변수들에 대한 파라미터들의 민감도를 분석하였으며, 파라미터들의 특성을 다양한 발효 조건에서 조사하였다. 모델 파라미터들의 상대적인 민감도에 근거하여 민감한 파라미터군과 둔감한 파라미터군을 분류하였으며, 비선형 회귀분석을 이용하여 민감한 파라미터군부터 우선 결정하는 방법으로 파라미터 값들을 결정하였다. 결정한 모델 파라미터들을 이용하여 산발효조의 일부변수들에 대한 거동을 실험치와 비교하여 모델의 타당성을 평가하고자 하였다. 모델의 활용 예로서 다양한 회석율에서 산발효조의 거동을 모델을 이용하여 모사 한 후 모델의 응용성 및 장단점을 분석하였다.

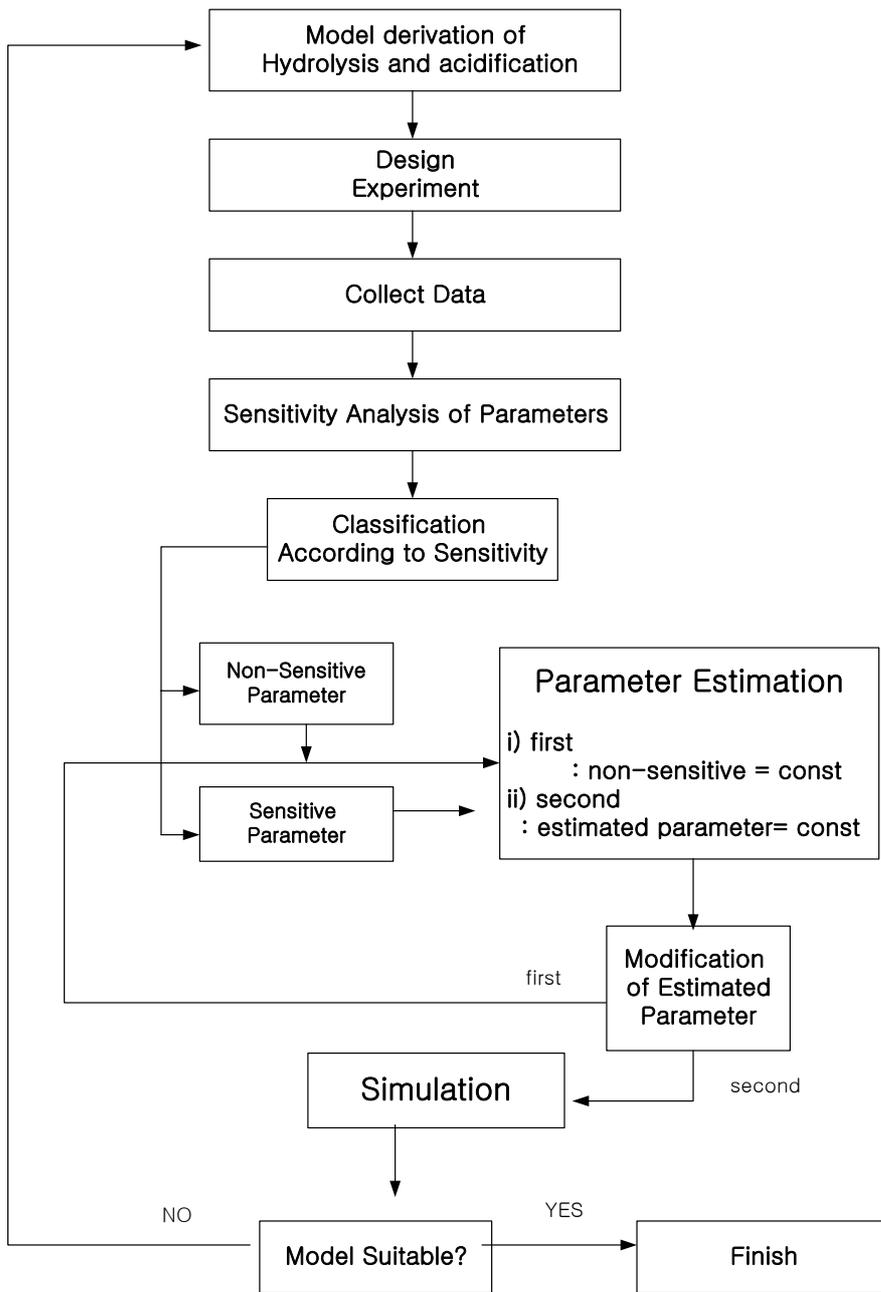


Fig. 3.2 Algorithm of processing for modelling work

3.4 파라미터 평가 방법

입자성 유기물의 가수분해 및 산발효 반응을 설명하기 위하여 본 연구에서 제안한 모델의 변수(X)는 $[E_m, E_b, S_{sc}, S_a, X_a, S_p]$ 로서 6개였으며, 모델 파라미터(P)는 $[Ka, Y_{em}, ka, K_{em}, k_{pla}, k_{ed}, k_h, \sigma, K_p, yx, k_{xd}, \alpha]$ 로서 총 12개였다. 입자성 유기물의 산발효 반응에서 모델 변수들에 대한 물질수지식은 앞서 표현한 식(36)-(41)과 같다.

총 6개의 모델 변수 중 산발효조에서 실험에 의해 쉽게 측정 가능한 단당류 SCOD(S_{sc})와 생성물인 유기산 농도 VFA(S_a)를 측정변수로 사용하였다. 따라서 실험결과로부터 모델 파라미터들을 보다 용이하게 추정하기 위하여 S_{sc} 및 S_a 에 대한 민감도 해석을 수행하였다. 모델파라미터들 간의 민감도를 상대적으로 쉽게 비교할 수 있도록 하기 위하여 본 연구에서 수행한 민감도 해석에서는 식(42)에서와 같이 모델변수와 파라미터들에 대수를 취하여 무차원화 시킨 상대민감도 함수 식을 이용하였다[2, 3, 4].

$$T_{ji} = \frac{\partial \ln X_i}{\partial \ln P_j}, \quad (42)$$

여기서, T_{ji} 는 상대민감도 함수로서 6×12 행렬로 표현되며, 식(1)-(6)의 물질 수지식과 식(42)를 이용하여 정리함으로서 다음 식(43)과 같은 상태방정식 형태로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dT(t)}{dt} = A(t) T(t) + V(t) \quad (43)$$

여기서, A 는 6×6 의 계수행렬이며, V 는 6×12 행렬이다. 식(43)에서 행렬 A 와 V 는 변수에 의존하여 실시간으로 변동하기 때문에 해석적으로는 풀 수 없다. 따라서, 시간의 함수로서 민감도 $T(t)$ 는 Matlab 5.3을 이용하여 4차 Runge-Kutta법을 사용하여 계산하였다[21, 22, 23, 24]. 이때 모델변수들의 민감도 함수를 계산하기 위하여 사용한 모델 파라미터들과 변수들의 초기 값은 $X_0 = [0.1045 \times 10^{-2}, 0.846 \times 10^{-4}, 8494, 4266, 1000, 4267]$ 및 $P_0 = [0.868 \times 10^{-4}, 0.5, 350, 500.0, 2.7 \times 10^{-11}, 6.875 \times 10^{-5}, 0.0917, 4, 3000, 0.1, 0.004, 0.6]$ 으로 본 연구실에서 수행한 선행실험의 결과와 기존의 문헌의 값을 사용하여 결정하였다[10, 12].

IV. 결과 및 고찰

4.1 모델 파라미터의 민감도 해석

모델 파라미터들은 실험으로부터 얻은 결과를 이용하여 결정할 수 있지만 파라미터가 다수일 경우 대단히 어려운 작업이다. 따라서, 본 논문에서는 모델 파라미터의 결정을 보다 용이하게 하기 위하여 Noykova 등(2000)이 제안한 측정변수들에 대한 모델 파라미터들의 민감도를 조사하여 상대적으로 민감한 파라미터의 값들부터 결정하는 방법을 사용하였다[2, 3]. 민감도를 조사하기 위한 측정변수로서는 산발효조의 운전 시 신뢰성 있는 실험결과를 보다 용이하게 얻을 수 있는 산발효 산물인 VFA(S_a)와 용해성 가수분해 산물인 SCOD(S_{sc})를 사용하였다. 이들 측정변수들에 대한 파라미터들의 민감도를 평가한 예비연구 결과 민감도는 모델변수 및 파라미터들의 초기 값에 따라 크게 변화하는 양상을 보였으며, 민감도를 평가할 수 있는 변수 및 파라미터들의 초기 값의 범위가 제한적임을 알 수 있었다. 이 것은 측정변수들에 대한 파라미터들의 민감도를 정확히 해석하기 위해서는 모델변수 및 파라미터들의 초기 값의 설정이 대단히 중요함을 의미한다. 따라서, 본 논문에서는 모델 변수들과 파라미터들의 초기 값을 3.4절의 파라미터 결정방법에서 제시한 바와 같이 일부는 문헌에서 보고되고 있는 결과를 조심스럽게 활용하였으며, 나머지는 수학적으로 민감도해석이 가능한 초기 값의 범위를 민감도 해석으로 결정한 후 이 범위에 속하는 특정 값들을 선정하여 사용하였다.

Fig. 4.1은 산발효 산물인 VFA 농도에 대한 파라미터들의 상대적인 민감도를 평가한 결과이다. 이 그림에서 보면 반회분식 산발효조에 시

료를 주입한 후 반응초기에는 측정변수 값이 파라미터들에 민감한 특성을 보이지 않았다. 그러나, 반응 10시간에서 20시간 사이에 상대민감도 값들은 점차적으로 증가 혹은 감소하면서 상대적으로 민감한 파라미터와 둔감한 파라미터들이 뚜렷이 구분되었다. 12개의 모델 파라미터들 중 이 구간에서 VFA의 농도에 상대적으로 민감한 것은 최대 비기질 이용율(k_a), 산발효속도에 대한 반속도상수(K_a), 산발효균의 수율(y_x), 그리고 산발효균의 사멸계수(k_{xd})등 4개로 평가되었다. 특히, 최대 비기질 이용율은 상대적으로 나머지 11개의 파라미터들에 비해 VFA에 대해 가장 큰 민감도를 보였다. 이 결과는 제안된 모델의 산발효 반응에서 산발효균 성장속도 또는 비기질 이용율이 산발효 반응의 효율에 대단히 중요함을 보여주는 결과이다. 측정변수 VFA의 농도에 대한 산발효 반응의 반속도 상수와 산발효균 수율의 민감도는 비기질 이용율 다음으로 컸으며, 그 다음은 산발효균의 사멸속도상수였다.

Fig. 4.2의 SCOD 농도(S_{sc})에 대한 파라미터들의 민감도를 평가한 결과이다. 이 그림에서 보면 SCOD에 대한 파라미터들의 민감도가 VFA 농도(S_a)에 대한 파라미터들의 경우와는 그 형태와 정도에서 큰 차이가 있었다. 그러나, 상대적으로 민감한 파라미터는 VFA에 대한 민감도의 경우와 같이 k_a , K_a , y_x , k_{xd} 등의 4가지로 평가되었다. 이 결과는 본 논문에서 제안한 모델에서 가수분해 반응이 산발효 반응의 속도에 비례하여 생성되는 가수분해효소에 의해서 진행되며, 산발효 산물인 용해성 SCOD가 산발효균의 기질로 사용된다고 설정한 가정 때문인 것으로 평가되었다.

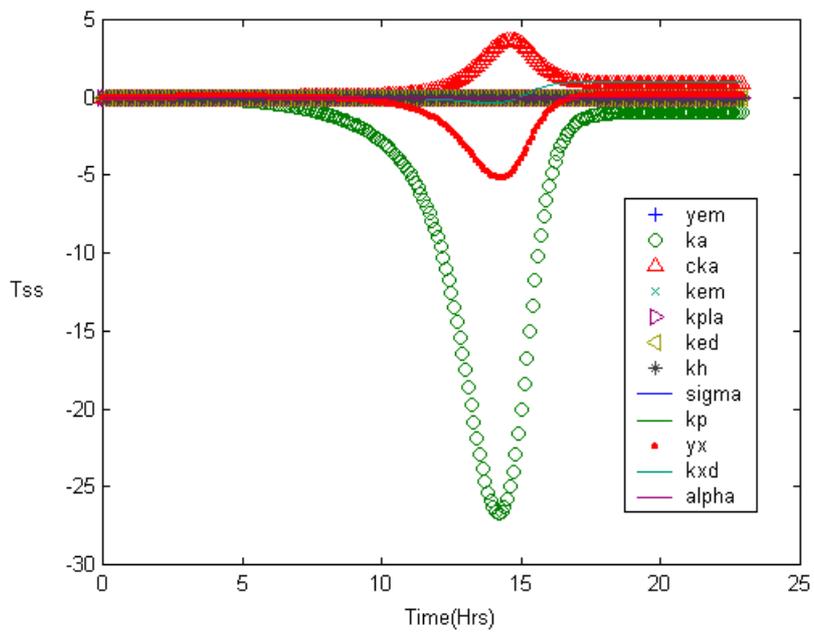


Fig. 4.1 Relative sensitivity of 12 model parameters on the VFA concentration

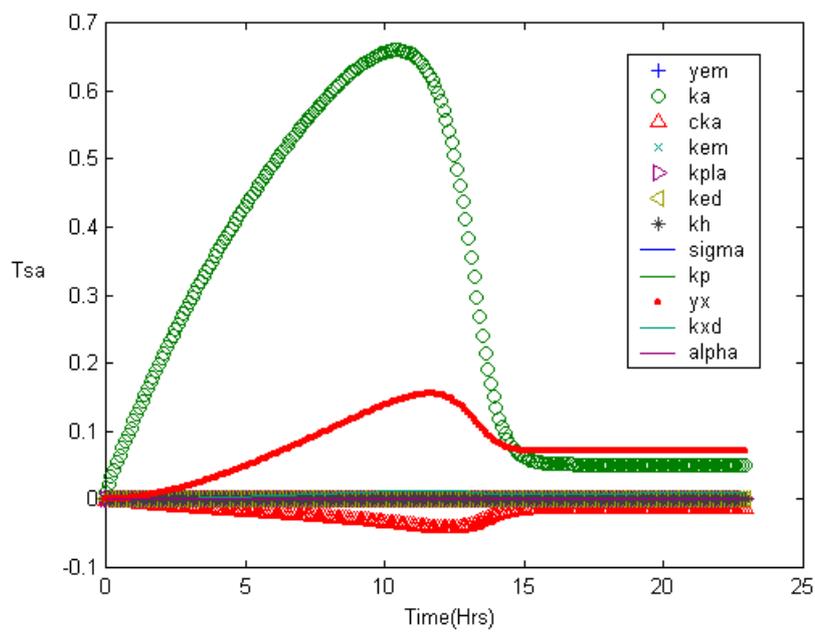


Fig. 4.2 Relative sensitivity of 12 model parameters on the SCOD

4.2 파라미터 값의 결정

제안된 모델에서 가수분해 및 산발효 반응에 대한 측정변수 S_a 및 S_{sc} 에 대해 상대적으로 민감도가 큰 모델 파라미터들은 Fig. 4.1 및 Fig. 4.2로부터 k_a , K_a , y_x , k_{xd} 등의 4개로 평가되었다. 따라서, 모델 파라미터 추정에서는 나머지 8개의 파라미터들은 상수로 두고 상대적으로 민감한 4개의 파라미터들의 최적 추정치를 음식물쓰레기의 산발효 실험결과를 이용하여 Gauss-Newton 알고리즘을 이용한 비선형 회귀분석법으로 추정하였다[26]. 이때 k_a , K_a , y_x 및 k_{xd} 에 대한 추정결과는 0.9367/hr, 360.1mg/L, 0.7294mg/mg 및 0.3585/hr 였다.

나머지 8개의 모델 파라미터들을 추정하기 위하여, 이미 추정된 k_a , K_a , y_x , k_{xd} 에 대한 값들을 상수로 두고 측정변수들에 대한 파라미터들의 민감도 분석작업을 수행하였다. Fig. 4.3 및 Fig. 4.4는 각각 산발효 조에서 VFA 및 SCOD의 거동에 대한 8개 파라미터들의 상대민감도를 보여주고 있다. VFA에 대한 가수분해 효소의 불활성화 상수(k_{ed})의 민감도는 반응시간이 경과함에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 보였으며, 평가한 8개 파라미터들 중에서 가장 큰 것으로 평가되었다. 또한, 가수분해효소의 물질전달계수(k_{pla}), 가수분해효소의 생성수율(Y_{em}) 및 효소의 생성촉진상수(K_{em})가 나머지 4개의 파라미터들에 비해 산발효 반응이 진행되는 동안 VFA의 거동에 상대적으로 민감한 것으로 평가되었다. 가수분해 산물인 SCOD에 대한 민감도는 Fig. 4.4에서 보는 바와 같이 VFA에 대한 민감도와는 약간의 차이가 있었다. 그러나, 8개 파라미터들 중에서 상대적으로 SCOD이 거동에 민감하게 작용하는 파라미터는 VFA의 경우와 같았다. 따라서, 나머지 4개의 파라미터와 앞에서 구

한 k_a , K_a , y_x 및 k_{xd} 의 추정결과를 상수로 두고 Gauss-Newton 알고리즘을 이용한 비선형 회귀분석 방법을 통해 k_{ed} , k_{pla} , Y_{em} 및 K_{em} 의 추정치를 구하였으며 그 결과는 각각 0.0512/hr, $4.6874 \times 10^{-6}/d$, 0.0221mg/mg 및 500mg/L 이었다. 나머지 4개의 모델 파라미터를 추정하기 위하여 같은 방법으로 비선형 회귀분석한 결과 σ , α , k_h 및 K_p 는 각각 3.9986, 0.6, 0.0917/hr 및 3000mg/L였다.

Fig. 4.5는 추정된 12개의 모델 파라미터를 이용하여 산발효조에서 변수들의 거동을 모사한 결과이다. 이 그림에서 보면 산발효 산물인 VFA 농도(S_a)는 시뮬레이션 결과 값이 실험치와 거의 유사하게 나타남을 알 수 있었다. 그러나, 용해성 유기물농도(S_{sc})는 시뮬레이션 결과와 실험치 사이에는 약간의 차이는 보였다. 입자성 유기물의 가수분해 반응은 모델에서와 같이 효소반응으로 설명하고 있지만 pH에 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[25]. 또한 산발효 반응의 경우도 pH의 함수로 보고되고 있으며, 산발효 반응의 속도는 유기산등에 의한 생성물에 의해 저해될 수 있는 것으로 알려지고 있다. 따라서, 본 논문에서 제안한 모델의 가수분해 반응과 산발효 반응의 동력학식에 pH의 영향 및 생성물의 저해효과를 고려하기 위한 식을 추가한다면 모델의 시뮬레이션결과와 실험치를 더욱더 잘 모사 할 수 있을 것으로 평가된다.

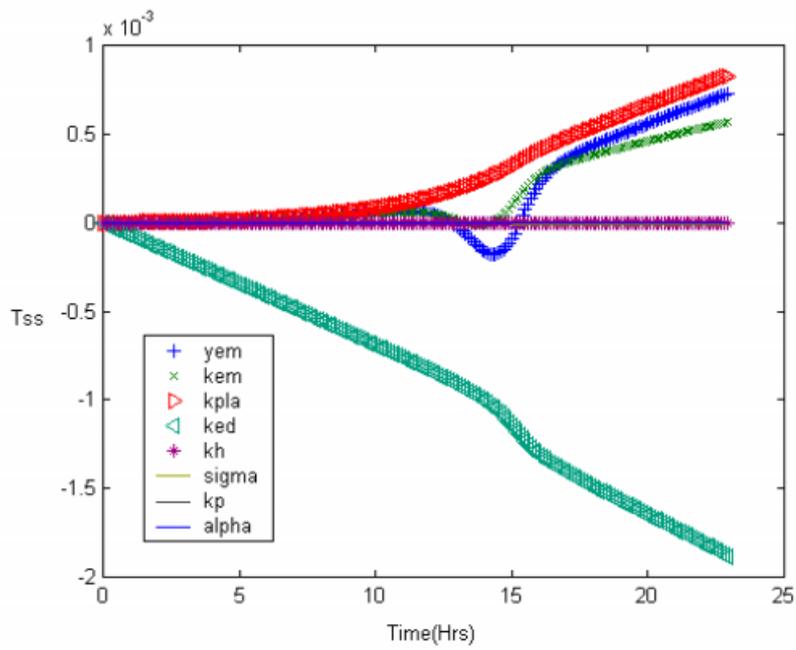


Fig. 4.3 Sensitivity functions of Ss for 8 parameter

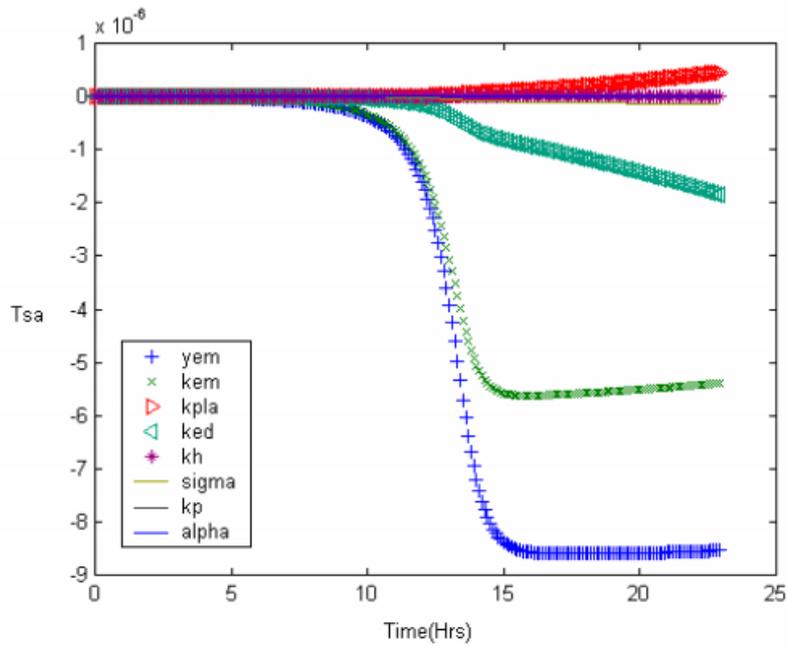


Fig. 4.4 Sensitivity functions of S_a for 8 parameter

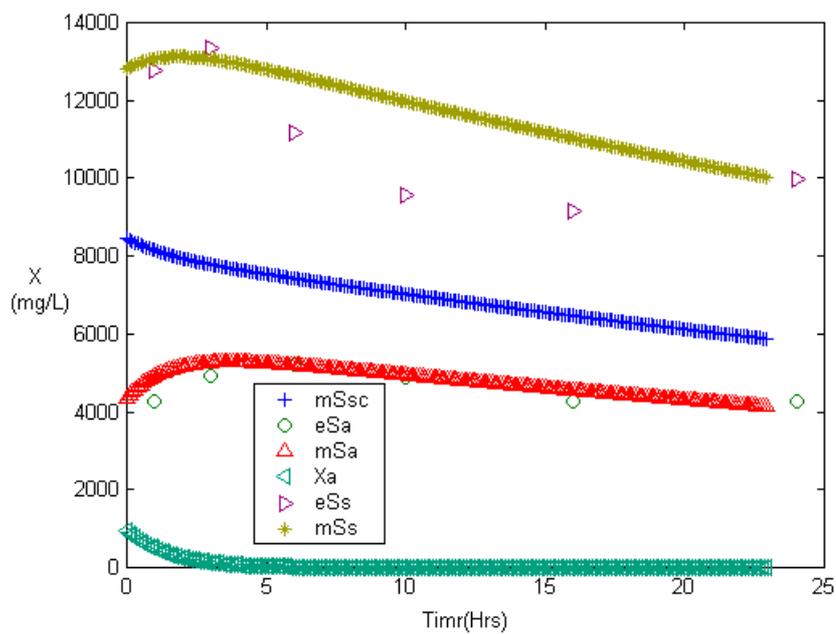
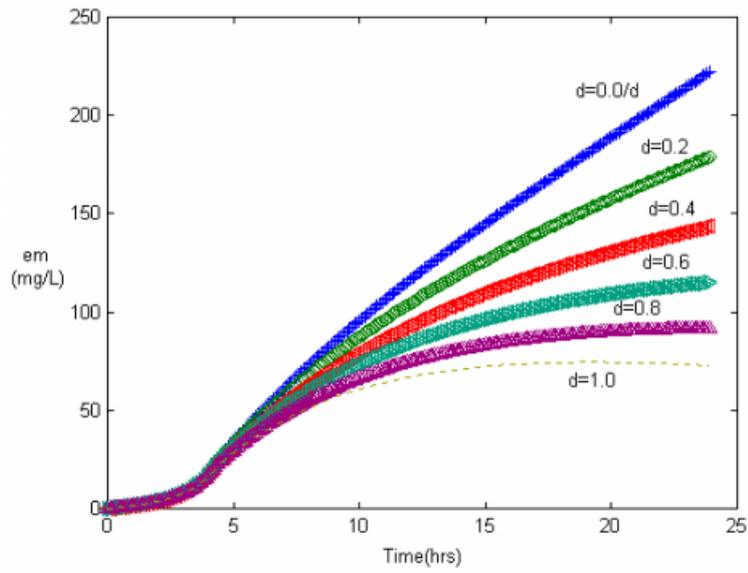


Fig. 4.5 Simulation results of VFA & SCOD for hydrolysis and acidogenesis of food waste

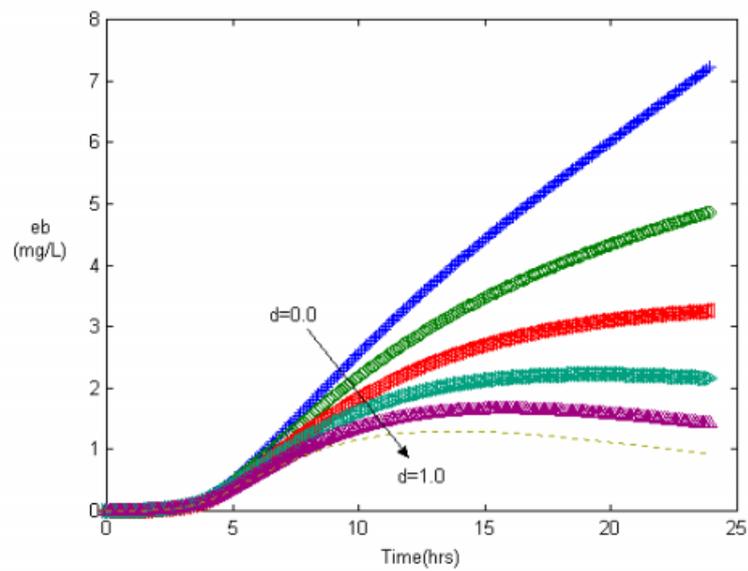
4.3 모델의 활용예

제안된 모델을 이용하여 음식물쓰레기가 1일 1회 주입되고 알카리도를 함유한 희석수가 연속으로 공급되는 반연속식 완전혼합 산발효조를 대상으로 주요변수들에 대한 24시간 동안의 거동을 희석율 $0.0d^{-1}$ 에서 $1.0d^{-1}$ 의 범위에서 평가하였다. 이때 파라미터들은 민감도분석 및 Gauss-Newton 알고리즘을 이용한 비선형 회귀분석을 통하여 추정된 값들을 이용하였으며, 모델변수들의 초기 값은 3.4절의 파라미터 평가방법에 제시한 것과 같다. 희석율에 따라 예측한 가수분해 효소의 거동은 Fig. 4.6에서 보여 준다. 희석율이 $0.0d^{-1}$ 인 경우 산발효균 내부에 함유한 가수분해 효소는 발효 약 4시간까지는 증가속도가 크지 않았으나 그 이후부터는 시간이 경과함에 비례하여 증가하였다(Fig. 4.6(a)). 이 것은 Fig. 4.6(b)에서 보는 바와 같이 산발효조내 액상의 가수분해효소가 점차 증가하여 약 4시간 이후부터는 산발효균 내부에서 액상으로 효소의 전달을 위한 구동력이 저하되기 때문인 것으로 평가되었다. 그러나, 희석율이 증가함에 따라 산발효균 내부에 함유한 가수분해 효소의 증가속도가 둔화되었다. 이 것은 산발효조의 희석율이 큰 경우 발효조 내용물이 연속적으로 희석되어 발효균 내부와 액상의 농도 구배가 유지되기 때문인 것으로 사료되었다. Fig. 4.7은 희석율에 따른 가수분해 및 산발효 산물인 VFA(a)와 SCOD(b)의 거동을 예측한 결과이다. 희석율이 $1.0d^{-1}$ 일 때 VFA의 농도는 발효시작 후 10시간 전후까지는 점차 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이 것은 10시간 이후부터는 산발효 속도에 비해 희석에 의하여 배출되는 VFA 양이 많기 때문인 것으로 평가되었다. 그러나 희석율이 감소함에 따라 VFA는 점차적으로 누적되는 결과를 보였으며, 희석율이 $0.0d^{-1}$ 인 경우 24시간 후에 VFA는 약 $25,000mg/L$ 까지 증가하였다. 이 결과는 모델에서 산발효 반응에 대한 생성물의 저해효과를 고려

하지 않은 결과로 풀이된다. 산발효 반응에서 생성물인 VFA의 저해효과와 이로 인한 pH 감소 등을 고려하면 실제 산발효 반응에서는 VFA의 연속적인 축적이 일어나지 않을 것으로 기대된다. SCOD의 경우 발효 초기에는 회석율에 관계없이 감소하였으나, 4시간 이후부터 증가하였다. 그러나, VFA의 경우와 같이 회석율이 작을 경우 SCOD의 증가속도가 빨랐다. 이 것은 연속적으로 진행되는 산발효반응에 의해 VFA가 SCOD의 주요성분으로 전환되며, 가수분해효소의 생성반응이 지속되기 때문인 것으로 평가되었다. Fig. 4.8은 회석율에 따른 산발효균(a)과 입자성유기물(b)의 거동을 예측한 결과이다. 산발효균은 발효초기 4시간까지 급격히 증가하였으나 그 이후에는 점차 감소하기 시작하였다. 이 결과는 산발효균의 큰 사멸율의 영향으로 풀이된다. 발효 4시간 이후에 산발효균 농도의 감소속도는 회석율에 의해 크게 영향을 받았다. 회석율 $0.4d^{-1}$ 이상에서 발효 24시간 후의 산발효균 농도는 초기농도인 $1,000mg/L$ 이하까지 감소하였다. 입자성 유기물의 농도(PCOD)의 거동을 예측한 결과는 Fig. 4.8(b)에서 보여준다. 입자성 유기물의 농도는 산발효균의 농도에 크게 영향을 받아 발효 4시간까지는 증가한 후 회석율의 영향을 받아 점차 감소하였다. 이상과 같이 제안된 모델을 이용하여 산발효조의 거동을 다양한 설계 및 운전조건에서 평가할 수 있다. 그러나, 본 논문에서 제안한 모델은 입자성 유기물의 가수분해 기작 및 산발효 반응과의 상관관계를 명확히 설명하는데 중점을 두고 단순화한 것이며, 모델을 구성하는 동력학 식에 가수분해 반응이나 산발효 반응에 대한 pH 등의 환경인자 및 여러 가지 저해물질에 대한 영향이 생략되었다. 따라서, 현장규모 산발효조의 설계에 제안된 모델을 바로 활용하는 것에는 다소 어려움이 따를 것으로 평가된다. 그러나, 본 모델은 상기한 몇 가지를 보완하고 수정할 경우 산발효조의 최적설계 및 운전인자의 결정에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.



(a)



(b)

Fig. 4.6 Behavior of hydrolytic enzyme in (a) the acidogens cell and (b) the bulk liquid according to dilution rate

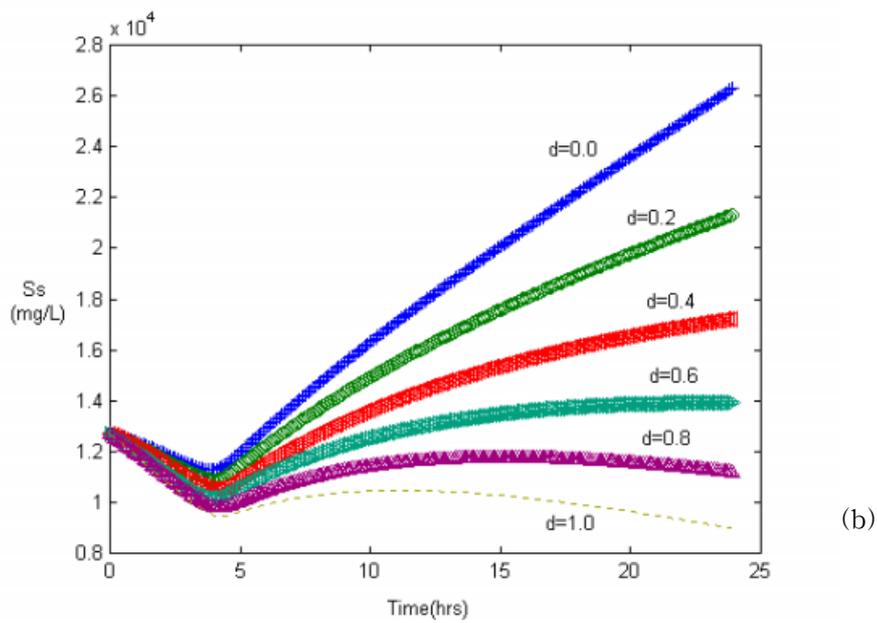
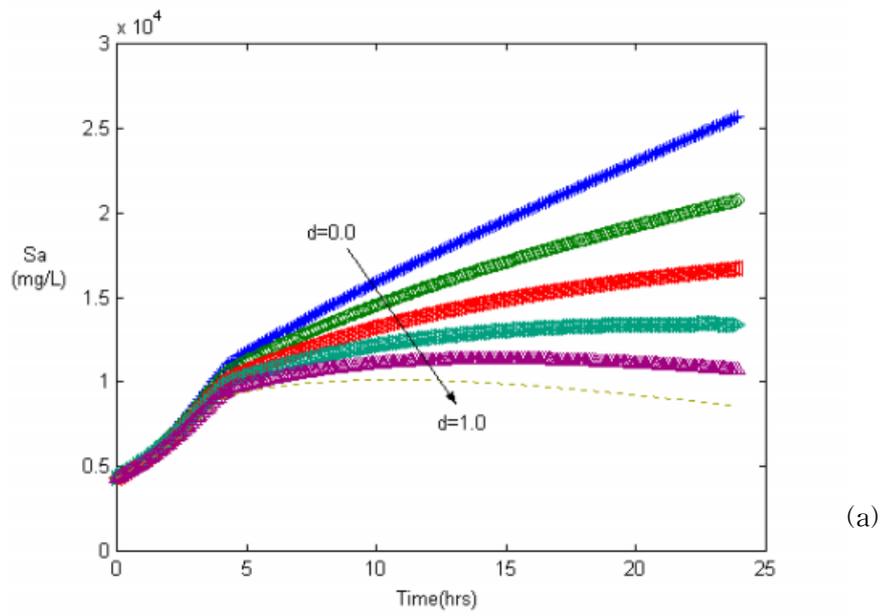
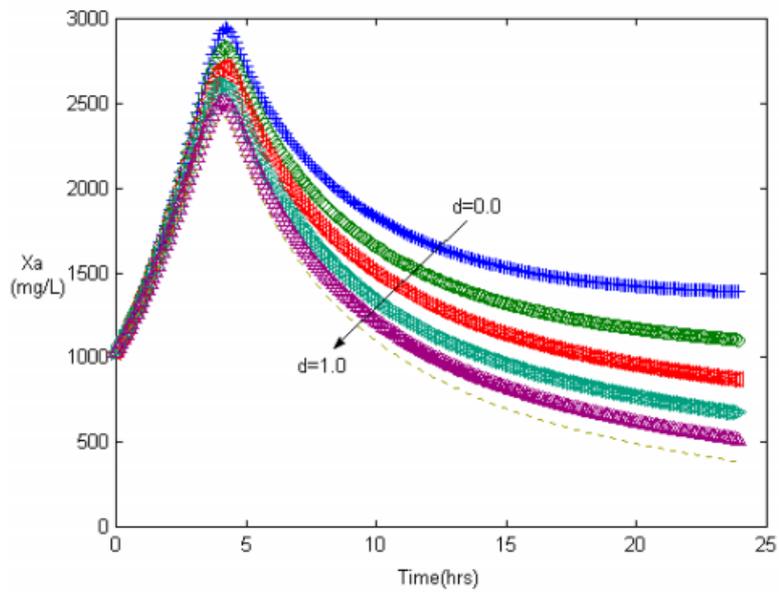
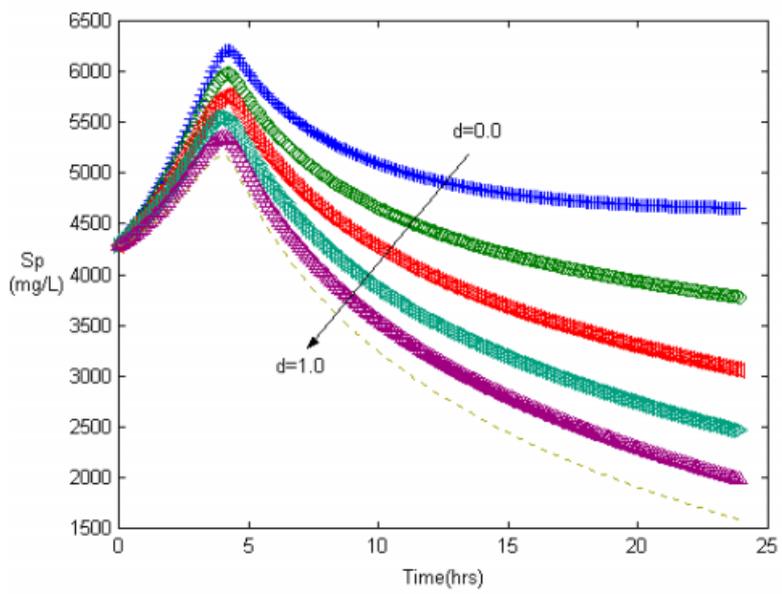


Fig. 4.7 (a) Predicted behavior of (a) VFA and (b) SCOD at various dilution rate



(a)



(b)

Fig. 4.8 (a) Predicted behavior of (a) biomass of acidogens and (b) particulate COD at various dilution rate

V. 결론

본 논문에서는 기존의 문헌에서 보고된 혐기성 소화모델의 한계점을 고려하여 입자성 유기물의 가수분해 및 산발효 반응을 효율적으로 설명하기 위한 입자성 유기물의 가수분해 반응 및 산발효 공정이 연계된 동역학 모델을 제안하였으며, 제안한 모델을 검증하는 과정에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 본 연구에서 제안한 가수분해 및 산발효 모델을 검증하기 위하여 파라미터들의 민감도 평가를 한 결과 최대 비기질 이용율(k_a), 산발효속도에 대한 반속도상수(K_a), 산발효균의 수율(y_x), 그리고 산발효균의 사멸계수(k_{xd}) 4개로 평가되었다.

(2) 산발효 실험결과를 이용한 모델인자 추정에서는 Gauss-Newton 알고리즘을 이용한 비선형 회귀 분석법으로 구한 결과 k_a , K_a , y_x , k_{xd} , k_{ed} , k_{pla} , Y_{em} , K_{em} , σ , α , k_h , K_p 값이 각각 0.9367/hr, 360.1mg/L, 0.7294mg/mg, 0.3585/hr, 0.0512/hr, 4.6874×10^{-6} /d, 0.0221mg/mg, 500mg/L, 3.9986, 0.6, 0.0917/hr, 3000mg/L으로 추정되었다.

(3) 추정된 모델파라미터를 이용하여 음식물쓰레기의 가수분해 및 산발효 과정을 회석율에 대해 시뮬레이션 한 결과, VFA농도 및 SCOD농도의 결과가 선행된 음식물쓰레기의 산발효 실험결과를 효과적으로 묘사할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 개발한 모델은 입자성 유기물의 가수분해 및 산발효 과정을 효과적으로 설명할 수 있을 것으로 판단된다.

VI. 참고문헌

1. Song, Y. C., Kim, M. K., Paik, B. C. and Shin, H. S., "Effect of Electron Acceptor on Enhanced Acidogenesis of Food Waste", Proceeding of the 7th Korea-Thailand Conference on Environmental Engineering, 22-28(2001).
2. Noykova, N. A., Gyllenberg, M., "Sensitivity analysis and parameter estimation in a model of anaerobic waste water treatment processes with substrate inhibition", Biopr. Eng. 23, 343-349(2000).
3. Yordanova, S., Noikova, N., "An investigation of the model of anaerobic waste water treatment processes", Biopr. Eng. 15, 201-203(1996).
4. Patnaik, P. R., "Transient sensitivity analysis of a cybernetic model of microbial growth on two substrates", Biopr. Eng. 21, 135-140(1999).
5. Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y., "Modeling of volatile fatty acids degradation kinetics and evaluation of microorganism activity", Bioresource Technology. 57, 69-80(1996).

6. Archana, B., Munindra B., Singh, H. D., "Kinetic model for substrate utilization and methane production in the anaerobic digestion of organic feeds", *Biotechnol. Prog.* 7, 369-376(1991).
7. Simeonov, Iv., Momchev, V., Grancharov, D., "Dynamic modeling of mesophilic anaerobic digestion of animal waste", *Wat. Res.* 30, 1087-1094(1996).
8. Derin Orhon, Emine Ubay Çokgör, Seval Sözen, "Experimental basis for the hydrolysis of slowly biodegradable substrate in different wastewaters", *Wat. Sci. Tech.* 39, 87-95(1999).
9. Eastman, J. A., Ferguson, J. F., "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion", *Journal WPCF.* 53, 352-366(1981).
10. Pavlostathis, S., Giraldo-Gomez, G. E., "Kinetics of anaerobic treatment", *Wat. Sci. Tech.* 24, 35-59(1991).
11. Robinson, J. A., "Determining microbial kinetic parameters using nonlinear regression analysis", *Nonlinear Regression Analysis in Microbial Ecology*, 61-113(1983).
12. Sanjay, J., Lala, A. K., "Modelling of hydrolysis controlled anaerobic digestion", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 53, 337-344(1992).

13. Nowak, O., Svardal, K. and Franz, A., "Degradation of particulate organic matter—A comparison of different model concepts", *Wat. sci. Tech.* 39, 119–127(1999).
14. Merkel, Wolf., Schwarz, A., " New strategies for estimating kinetic parameters in anaerobic wastewater treatment plants", *Wat. sci. Tech.* 34, 393–401(1996).
15. Valentini, A., Garuti, Gilberto., " Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: A new approach", *Wat. sci. Tech.* 36, 239–246(1997).
16. Vavilin, V. A., Rytov, S. V., "A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter", *Bioresource Technol.* 56, 229–237(1996).
17. Chen, Y. R. and Hashimoto, A. G., " Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes", *Biotechnol. Bioeng.* 22, 2081–2095(1980).
18. Miron, Y., Zeeman G., Jules B. Van Lier and Lettinga G., "The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems", *Wat. Res.* 34, 1705–1713(2000).

19. Eastman, J. A. and Ferguson, J. F., "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of an aerobic digestion", J. Water Pollut. Control Fed. 53(3), 352-366(1981).
20. 송영채, "혐기성 유동상 반응조를 이용한 폐수처리", 한국과학기술원 석사학위논문(1991).
21. 정 슬, "제어시스템 분석과 MATLAB 및 SIMULATION의 활용", 淸文閣(2000).
22. 김창근, "MATLAB을 이용한 수치해석", 교우사(2000).
23. 류재구, "매스매티카", 크라운출판사(1996).
24. 김용수, "MATLAB입문과 활용", 높이깊이(2000).
25. Dinopoulou, G., Rudd T. and Lester J. N., "Anaerobic acidogenesis of a complex Waste water: I. The Influence of operation parameters on reactor performance", Biotechnol. Bioeng. 31, 958-968(1988).
26. Constantinides, A., Mostoufi, N, "Numerical methods for chemical engineers with matlab applications", Prentice Hall PTR. 449-496(1999).

이 작은 결실이 끝이 아닌 시작이라는 마음가짐으로.....

기대 반 염려 반으로 조금은 특별하게 시작되었던 대학원 생활.....이제 그 결실을 맺으려 하니 시원섭섭한 마음부터 먼저 들며 본 논문이 완성되기까지 끊임없는 격려와 아낌없는 정성을 보내주신 많은 분들께 이 글을 통해서나마 깊은 감사의 마음을 전하고자 합니다. 생각해 보니 많은 분들께서 제 학부생활 및 대학원생활에 질책과 격려 그리고 사랑을 보내주셨습니다.

먼저 부족한 저에게 이렇게 한편의 論文이 완성되기까지 始終一貫 物心兩面으로 저를 이끌어 주시고 가르침을 주신 송영채 指導教授님께 깊은 사죄와 함께 감사를 드립니다. “부모와 자식의 관계는 하늘이 맺어준 天倫이지만 너와 나의 관계는 스승과 제자를 넘어 人倫으로 맺어진 관계다”라고 하시던 교수님 말씀을 늘 가슴깊이 새기며 교수님과 제가 뭘 해야 뭘 수 없는 그런 師弟관계임을 항상 생각하며 교수님의 제자로서 자랑스럽고 부끄럽없이 살아가는 그런 제자가 될 수 있도록 제 자신을 항상 가꾸면서 살아가겠습니다. 특히 교수님께서 강조하시던 진취적인 기상과 무엇이든 할 수 있다는 자신감을 가슴속 깊이 새겨 앞으로도 사회의 어느 자리에서든 사회에서 필요로 하는 당당한 여성이 될 수 있도록 살아가겠습니다.

그리고 항상 저를 “김양아~” 하시며 따뜻하게 불러주시면서 저에게 관심을 아끼지 않으셨던 올해 정년퇴임을 하시게 되는 박상윤 교수님께도 머리숙여 깊은 감사를 드립니다. 앞으로도 항상 건강하시고 행복하시길 기원하겠습니다.

학부생 시절부터 대학원생활에 이르기까지 늘 세심한 배려와 지지를 아끼지 않으셨던 김인수 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 교수님의 태극권 강의는 어디에서도 들을 수 없는 명강의였습니다. 사회에 나가서도 교수님의 말씀들 잊지 않고 살아가겠습니다.

그리고 늘 세계화를 강조하시며 학문에 대한 애착과 열정을 보여주신 고성철 교수님께도 주님의 은총이 항상 교수님과 함께 하시길 기도 드리겠습니다.

학부시절부터 대학원 생활동안 술자리에선 선배님으로서 수업에선 교수님으로서 저에게 많은 가르침과 격려를 해주시고 또한 생활에 늘 여유로움을 보이시며 건강한 웃음을 선사 해주신 김억조 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

선배님을 처음 뵈는지는 1년정도 되지만 아버지처럼 늘 세심한 배려와 관심을 보여주시며 부족한 저를 항상 높이 평가해주시던 고성정 선배님께도 깊은 감사를 드립니다.

교수님이 안계셨던 대학원 첫 학기부터 2년의 대학원 생활동안 서로에게 많은 상처도 주고 때론 모든 것을 서로 의지하며 동고동락했던 미경선배, 그리고 나의 친언니와 같은 존재인 정희 언니에게도 깊은 감사를 드립니다. (우리의 우정은 어디서든 변하지 말자!^^)학부시절부터 지금까지 나에게선 선배이지만 친구처럼 늘 진심어린 충고와 격려 그리고 지지를 해주며 항상 내편이 되어준 멋진 남자 명현선배, 그리고 늘 내 맘을

잘 아는 나의 영원한 친구이자 만물박사인 진석선배에게도 깊은 감사를 드립니다.

그리고 멀리서나마 정신적인 지지를 보내주신 성호선배, 은경선배, 이쁜 현희아빠인 손평모 선배님에게도 깊은 감사를 표하며, 몸은 연구실을 떠나있지만 항상 연구실을 생각하며 항상 부족한 후배에게 아낌없는 격려와 충고를 해주시며 제 논문이 나오기만을 학수고대하고 계시는 승진선배에게도 깊은 감사를 드립니다. (선배! 드더 논문이 나왔어요^^) 그리고 마음씨 착한 아로 아버지 상현선배, 혜옥이의 사랑스런 애인 성규선배, 슬때문에 요즘 몸이 상한 우리환경의 호프이자 꽃미남인 동엽선배와 그의 애인이자 집사인 국진선배에게도 깊은 감사를 드립니다. 대학원 생활동안 많이 괴롭혔지만 앞으로도 그들의 자취방은 오래토록 나의 작은 쉼터가 되어줄 것이라 믿어 의심치 않습니다. 그리고 잘생기고 얼굴만큼 멋진 차의 주인공 성우 오빠! 어느날 갑자기 지원이 아빠가 되었지만 오빠의 나에 대한 사랑! 마음만 받겠습니다. (지원이 아빠, 파이팅!^^) 환경기기 실험실 랩장인 성진 오빠와 항상 컴퓨터와 함께하는 주현선배 그리고 정희언니의 동료이자 그녀의 멋진 애인인 상호선배 그리고 마지막으로 장만옥만큼이나 이쁘다고 제 미모를 극찬해주시며 이쁘게 봐주신 김성씨(따그) 에게도 깊은 감사를 드립니다. 실험실에 들어와 이제 한학기를 보내고 대학원생의 첫발을 내딛는 나의 사랑스런 후배 상조야! 언니맘 잘 알지? 넌 똑똑해서 잘 해내리라 믿는다. (좋은 논문쓰고 열심히 해!^^) 그리고 미생물LAB의 착한 경자선배와 듩직한 병혁선배에게도 깊은 감사를 드립니다. 모두들 건강하시고 행복하시길....참! 멋진 서울 두 남자, 장혁선배, 철민선배, 그리고 나의 방순이 윤경아! 논문을 핑계로 너무나 소울했던 것 같아 미안한 마음이 듭니다. 올해는 패밀리로서 시간 틈틈이 모임도 갖고 단합대회도 가지는 그런 한해가 될 수 있도록 서로를 노력합시다.

그리고 “다슬아, 장섭아, 하덕아, 건도야, 진호야, 영아, 그리고 미쳐 이름을 부르진 못했지만 내 사랑하는 96 동기들아! 힘든 대학원 생활동안 너희들이 없었다면 아마 내 얼굴엔 웃음이 없었을 지도 모르겠다. 선배들이 늘 강조했던 ‘동기사랑 나라사랑’ 이 구호 잊지 말고 살자” 너희들의 삶에 조금이나마 도움이 될 수 있는 그런 친구이고 싶다. 정말 고맙다. 그리고 조교이자 나의 best friend 인 지애! 우리집 하숙생 1기인 마음씨 고운 혜옥이! 내 분신 같은 존재인 컴퓨터 선생님 경희야! 작년 한 해 많이들 힘들었지? 논문 쓰느라 친구로서의 역할이 부족했던 것 같아 미안하구나! 우리의 우정 앞으로도 변치 말고 항상 함께 하자. 12년 동안 항상 내 곁에서 나를 지지 해주던 내 친구 정자 그리고 작년 9월에 세상을 처음 구경한 민수의 엄마가 된 현정이, (네 아들 정말 이쁘더라! 시집가고 싶은 충동을 갖게끔 하더라^^) 이번 4월에 결혼식을 올리는 미선이! 그리고 멀리 영국에서 공부하고 있는 진욱아! 나 드더 졸업한다. 그동안 친구로서 소울했던 부분들을 다 용서해주길 바란다. (내 맘 다알지?^^)

그리고 그 누구보다, 몸은 멀리 떨어져 있지만 마음은 늘 곁에 함께 있어오며 나에게 큰 힘이 되어 준 나의 사랑스런 친구이자 든든한 background인 상영 오빠! 나 드더 졸업할 수 있을 것 같아요. 오빠도 기쁘시죠? 고마워요!

늘 나를 물가에 내놓은 아이처럼 불안해하고 지들이 가끔씩 나의 오빠인 것처럼 착각하며 잔소리하는 사랑하는 내 동생들! 대학원 생활을 핑계로 제대로 신경한번 못썼지만 타지에서 자신의 뜻하는 대로 열심히 공부하고 있는 내 동생 수진아! 누나는 정말 네가 대견스럽고 자랑스럽구나! 항상 네 앞길이 탄탄대로와 같길 누나가 기도할께, 이쁜 헤림이와도 잘 지내길 바란다. 그리고 우리집 귀염둥이 막내 두진아! 어느새 네가 군대까지 제대한 어엿한 청년이 되었구나! 앞으로 네가 하는 사업도 잘 되길 바라며 누나는 네가 좋아하는 여자라면 누구든 상관없다^^ 내동생 파이팅!(엄마는 네가 설득 시켜라!^^::)

마지막으로 부족한 딸을 그 누구보다도 늘 자랑스럽게 생각하시고 미스코리아보다도 더 이쁘게 보시는 엄마! 딸을 위해 항상 기도해주시는 엄마에게 늘 죄송스럽고 미안한 마음이 듭니다 그리고 부족함 없이 지금껏 키워주시고 항상 친구처럼 내 편이 되어주시던 세상에서 제일 멋진 우리 아빠! 그리고 오히려 제 건강을 늘 염려하시는 할아버지! 늘 지금처럼만 우리가족이 행복했으면 합니다. 그리고 그 크신 은혜와 사랑 그리고 정성에 깊은 감사를 드리며 이 작은 결실을 가장 기뻐하실 사랑스런 부모님께 바칩니다.