

ADM1모형에 의한 혐기성소화공정의 정상상태예측

길 호 일

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《에네르기와 철강재, 화학제품, 식량문제를 비롯하여 현시기 경제강국건설에서 관건적의의를 가지는 문제들을 과학기술적으로 해결하는데 주되는 힘을 넣어야 합니다.》
(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 41페이지)

원료에 따르는 공정의 상태를 과학적으로 예측하는것은 혐기성소화공정(생물가스발효공정)에 대한 효율적인 관리와 운영에서 중요한 역할을 한다. 선행연구들에서는 ADM1(Anaerobic Digestion Model no.1)모형에 의한 혐기성소화공정의 모의방법[1]과 정상상태해석 및 예측[2-4]에 대하여 제안하였다. 그러나 공정의 입력파라미터들과 그에 따르는 출력파라미터들사이의 정량적인 관계식들에 대하여서는 구체적으로 제기하지 못하였다.

론문에서는 입력성분들의 농도가 주어진 조건에서 비선형동적모형인 ADM1에 의하여 혐기성소화공정의 정상상태를 정량적으로 예측하기 위한 방법을 제안하였다.

1. 혐기성소화공정의 상태를 반영하는 주요지표들과 해석적모형-ADM1

혐기성소화공정은 산소가 없는 조건에서 미생물에 의하여 유기물질의 발효분해가 이루어지는 미생물발효공정이다. 혐기성소화공정에 참가하는 미생물의 종류는 수십여가지나 되며 매개의 미생물은 모두 기질조건과 pH를 비롯한 외부조건에 아주 민감하며 서로 각이한 최적성장조건을 요구한다.

따라서 일반적으로 혐기성소화공정은 외부환경의 변화에 민감하고 공정상태를 예측하기 힘들며 공정의 안전성이 낮은 특징을 가지고있다. 혐기성소화공정의 상태는 많은 경우 반응탱크의 pH, 메탄가스생산량($\text{m}^3 \cdot \text{CH}_4/\text{day}$), 류출되는 유기물의 농도($\text{kg} \cdot \text{COD}/\text{m}^3$), 무기탄소농도($\text{mol} \cdot \text{C}/\text{m}^3$), 무기질소농도($\text{mol} \cdot \text{N}/\text{m}^3$), 휘발성고체물질농도($\text{kg} \cdot \text{COD}/\text{m}^3$) 등에 의하여 평가된다.

ADM1은 복잡한 혐기성소화공정을 과학적으로 해석하기 위하여 제안된 모형으로서 26개의 입력변수와 36개의 상태변수들에 의하여 공정의 상태변화를 서술하며 많은 선행연구[2-4]들에 의하여 그것이 현실대상의 특성을 비교적 정확하게 묘사할수 있다는것을 증명하였다.

우리는 공정의 정상상태에 대한 해석적인 예측을 진행하기 위하여 선행연구[4]에 근거하여 다음과 같은 가정을 주었다.

가정 1: 완전련속교반반응기(CSTR)에 의하여 발효가 진행된다.

가정 2: 반응기는 충분한 수력정류시간과 낮은 부하에서 동작한다.

가정 3: 입력유기물에는 미생물이 존재하지 않는다.

가정 4: 반응기는 안정한 상태에서 운영되며 억제작용은 없다.

2. 혐기성소화공정의 정상상태예측

혐기성소화공정의 정상상태의 예측은 크게 4가지 단계로 진행된다.

1) 정상상태의 반응속도예측

수소기체의 배출로 인한 COD손실을 무시하면 ADM1의 질량평형방정식[1]은 다음과 같다.

$$\frac{d\xi^C}{dt} = D(\xi_{in}^C - \xi^C) + K^C \cdot \rho^C \quad (1)$$

여기서 ξ_{in}^C 와 ξ^C 은 각각 생물분해가능한 유기물질의 입력과 출력농도로서

$$\xi_{in}^C = [X_{C,in} \ X_{ch,in} \ X_{pr,in} \ X_{li,in} \ S_{su,in} \ S_{aa,in} \ S_{fa,in} \ S_{va,in} \ S_{bu,in} \ S_{pro,in} \ S_{ac,in} \ S_{h2,in}]^T$$

$$\xi^C = [X_C \ X_{ch} \ X_{pr} \ X_{li} \ S_{su} \ S_{aa} \ S_{fa} \ S_{va} \ S_{bu} \ S_{pro} \ S_{ac} \ S_{h2}]^T$$

이며 $\rho^C \in R^{12}$ 는 반응속도, D 는 희석률, K 는 화학당량결수이다.

식 (1)에 의하여 정상상태의 반응속도는 다음과 같이 계산된다.

$$\rho^{*C} = -D(K^C)^{-1}(\xi_{in}^C - \xi^C) \quad (2)$$

한편 X_C 의 조성과 그것의 분해에 대한 해석과 가정 2에 기초하여 식 (2)를 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\rho^* = -D(K)^{-1} \Lambda T \xi_{in} \quad (3)$$

여기서

$$\xi_{in} = [X_{C,in}^{ch} \ X_{C,in}^{pr} \ X_{C,in}^{li} \ X_{ch,in} \ X_{pr,in} \ X_{li,in} \ S_{su,in} \ S_{aa,in} \ S_{fa,in} \ S_{va,in} \ S_{bu,in} \ S_{pro,in} \ S_{ac,in} \ S_{h2,in}]^T$$

$$T = \left[\begin{array}{ccc|c} \lambda_{xc} & 0 & 0 & \\ 0 & \lambda_{xc} & 0 & \\ 0 & 0 & \lambda_{xc} & \\ & 0 & & \\ & \vdots & & \\ & 0 & & \end{array} \right] I_{11}, \quad \Lambda = \left[\begin{array}{cccc} \lambda_{ch} & 0 & 0 & \\ 0 & \lambda_{pr} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{li} & \\ & 0 & & I_{8 \times 8} \end{array} \right]$$

이고

$$X_{C,in}^{ch} = f_{ch,xc} X_{C,in}, \ X_{C,in}^{pr} = f_{pr,xc} X_{C,in}, \ X_{C,in}^{li} = f_{li,xc} X_{C,in},$$

$$\lambda_{xc} = \frac{k_{dis}}{k_{dis} + D}, \ \lambda_{ch} = \frac{k_{hyd,ch}}{k_{hyd,ch} + D}, \ \lambda_{pr} = \frac{k_{hyd,pr}}{k_{hyd,pr} + D}, \ \lambda_{li} = \frac{k_{hyd,li}}{k_{hyd,li} + D}$$

이다.

식 (3)에서 행렬 Λ 를 여러가지 입력성분들의 분해률로 볼수 있으며 실천에서는 실제적인 분해률로 그것의 대각선원소들을 구성할수 있다.

2) 미생물농도예측

위의 결과와 가정 3에 기초하여 미생물의 질량평형방정식은 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\frac{dX_{bac}}{dt} = -(\Upsilon + K_{dec})X_{bac} + Y\rho \quad (4)$$

여기서 X_{bac} 는 미생물농도벡토르, Y 는 생성결수행렬, K_{dec} 는 사멸결수행렬로서

$$X_{bac} = [X_{su} \ X_{aa} \ X_{fa} \ X_{c4} \ X_{pro} \ X_{ac} \ X_{h2}], \Upsilon = \begin{bmatrix} D & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & D \end{bmatrix}_{7 \times 7}$$

$$K_{dec} = \begin{bmatrix} k_{dec,su} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & k_{dec,h2} \end{bmatrix}_{7 \times 7}, Y = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 & Y_{su} & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & Y_{aa} & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & Y_{fa} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & Y_{c4} & Y_{c4} & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 0 & Y_{pro} & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & Y_{h2} & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & Y_{ac} \end{bmatrix}$$

와 같다.

식 (4)로부터 정상상태에서의 미생물의 총농도 $X_{T,bac}$ 는 다음과 같이 계산된다.

$$X_{T,bac} = EX_{bac}^* = -DE_7^T(\Upsilon + K_{dec})^{-1}YK^{-1}\Lambda T\xi_{in} = M_{bac}\xi_{in} \quad (5)$$

여기서

$$E_n = [1 \ \cdots \ 1]_{n \times 1}^T, \ M_{bac} = -DE_7^T(\Upsilon + K_{dec})^{-1}YK^{-1}\Lambda T$$

이다.

3) 메탄가스생성률, 무기탄소 및 무기질소농도계산

COD평형방정식으로부터 메탄가스생성률 ρ_{ch4} 를 다음과 같이 계산할수 있다.

$$\rho_{ch4} = DC_{ch4}(E_{11}^T\Lambda T - M_{bac})\xi_{in} = DM_{ch4}\xi_{in}, \ M_{ch4} = C_{ch4}(E_{11}^T\Lambda T - M_{bac}) \quad (6)$$

이로부터 무기탄소와 무기질소의 총농도 S_{TIC} , S_{TIN} 을 ADM1의 질량평형방정식에 의하여 다음과 같이 계산할수 있다.

$$S_{TIC} = S_{IC,in} + C_{\xi}^T\Lambda T\xi_{in} - C_{bac}X_{T,bac} - \frac{\rho_{ch4}}{D} = S_{IC,in} + M_{IC}\xi_{in} \quad (7)$$

$$S_{IN}^* = S_{IN,in} + N_{\xi}\Lambda T\xi_{in} - N_{bac}X_{T,bac} = S_{IN,in} + M_{IN}\xi_{in} \quad (8)$$

여기서 C_{ξ} , N_{ξ} 는 각각 ξ 의 탄소 및 질소함량벡토르, C_{bac} , N_{bac} 는 각각 미생물의 탄소 및 질소함량이고

$$M_{IC} = C_{\xi}^T\Lambda T - C_{bac}M_{bac} - M_{ch4}, \ M_{IN} = N_{\xi}\Lambda T - N_{bac}M_{bac}$$

이다.

무기탄소가운데서 수소탄산칼시움이온의 농도(S_{hco3})는 반응계의 pH변화에 대한 완충능력을 표현하는것으로 하여 공정에서 중요한 지표로 된다.

한편 수소탄산칼시움이온의 농도는 용액의 전기적중성원리로부터 다음과 같이 계산된다.

$$S_{hco3}^* = S_{hco3,in} + (M_{VFA} + M_{IN})\xi_{in} \quad (9)$$

$$M_{VFA} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{208} & \frac{1}{160} & \frac{1}{112} & \frac{1}{64} & 0 \end{bmatrix}$$

4) 생물가스의 조성 및 pH예측

우선 무기탄소의 질량평형방정식으로부터 탄산가스생성률 ρ_{co2} 를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\rho_{co2} = D(S_{TIC} - S_{hco3}^*) = D(S_{co2,in} + M_{co2}\xi_{in}), \quad M_{co2} = M_{IC} - M_{VFA} - M_{IN} \quad (10)$$

생물가스가 기본적으로 메탄과 탄산가스로 구성되어있으므로 매개 성분들의 분압은 각각 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$P_{co2} = \frac{\rho_{co2}}{\rho_{ch4} + \rho_{co2}}, \quad P_{ch4} = \frac{\rho_{ch4}}{\rho_{ch4} + \rho_{co2}}$$

마지막으로 수소이온의 농도와 pH를 다음과 같이 계산한다.

$$S_{H^+} = \frac{K_{a,co2}K_{H,co2}P_{co2}}{S_{hco3}} \quad (11)$$

$$pH = -\log_{10}(S_{H^+}) \quad (12)$$

식 (11)로부터 알 수 있는것처럼 용액속의 수소이온농도는 수소탄산칼슘이온농도와 배출되는 탄산가스의 분압에 관계되며 따라서 이러한 성분들에 대하여 정확히 예측하는 것은 바로 pH를 정확히 예측하는것으로 된다.

3. 정상상태예측의 정확성분석

충분한 미생물농도초기조건과 모의시간(500d)하에서 혐기성소화공정의 정상상태를 ADM1모형에 의하여 모의하였으며 그것을 위의 예측식들에 의한 계산값들과 비교하였다.(표)

표. ADM1모의결과와 예측값의 비교

지 표	ADM1	예측값	지 표	ADM1	예측값
Total COD/(gCOD·L ⁻¹)	20.4	19.9	pH	6.96	6.97
Filtered COD/(gCOD·L ⁻¹)	0.99	0.94	Volatile solids/(g·L ⁻¹)	14.3	14.1
Total TKN/(gN·L ⁻¹)	1.35	1.42	Biogas production/(NL·d ⁻¹)	1332	1391
N-NH4/(gN·L ⁻¹)	0.62	0.58	Methane/%	65.4	65.8
Bicarbonate alkalinity/(gCaCO ₃ ·L ⁻¹)	2.56	2.59	Carbon dioxide/%	34.6	34.2

표에서 볼 수 있는바와 같이 해석적인 예측식에 의한 공정의 정상상태예측값은 복잡한 비선형모형인 ADM1에 의한 모의결과와 기본적으로 일치한다.

ADM1모형에 의하여 혐기성소화공정을 실질적으로 정확하게 묘사할 수 있다는 것을 고려하면[2] 제안된 방법이 혐기성소화공정의 정상상태를 비교적 정확히 예측할 수 있다는 것을 알 수 있다.

맺 는 말

복잡한 혐기성소화공정의 정상상태를 대수적인 방법으로 예측하기 위한 방법을 제안하고 모의를 통하여 그 정확성을 검증하였다.

참 고 문 헌

- [1] C. Rosen, U. Jeppsson; TEIE, 25, 2005.
- [2] H. Zhou et al.; Bioresource Technology, 102, 23, 10819, 2011.
- [3] A. BornhÖft et al.; Nonlinear Dynamics, 73, 1, 535, 2013.
- [4] E. Huete et al.; Water Science and Technology, 54, 4, 157, 2006.

주체107(2018)년 5월 5일 원고접수

Steady State Prediction for the Anaerobic Digestion Process Based on ADM1

Kil Ho Il

The relationships between the steady state of the anaerobic digestion process and the concentrations of the influent components are investigated in this study. The results show that the steady state of the main variables can be calculated from the concentrations of the influent components using the linear algebraic expressions. The simulation results illustrate the efficiencies of the proposed method.

Key words: anaerobic digestion process, steady state prediction