

제지슬러지의 혐기메탄발효

최종우* · 이규승¹⁾

국립환경연구원, ¹⁾충남대학교 농화학과
(2003년 7월 18일 접수, 2004년 2월 13일 수리)

Methane Fermentation of the Paper Mill Sludge under Anaerobic Condition

Jong-Woo Choi* and Kyu-Seung Lee¹⁾ (National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea, ¹⁾Dept. of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

ABSTRACT : The activated paper mill sludge was treated with WF and some additives (sodium sulfide, nickel nitrate, ethyl acetate) for methane fermentation at 35°C. Optimum C/N ratio was 60 out of three conditions (20, 30 and 60). The period of 40% of methane content, possibly ignition, was 2 days shorter than with non-treatment during 10 days. Nevertheless, the total amount of methane production showed the 1/8 level of control for the same period. The yield and content of methane were increased by the addition of sodium sulfide and ethyl acetate. Sulfur was an essential factor in methane fermentation of paper mill sludge.

Key words: methane, fermentation, paper mill, sludge, WF(waste liquid after fermentation) additives, C/N ratio.

서 론

메탄(CH₄)은 혐기발효 중 가장 많이 발생하는 가스로서 청정에너지의 하나로 주목받고 있으며, 현재 도시가스로 공급되는 천연가스와 동일한 성분으로 열량은 다소 낮으나 완전연소가 가능한 장점을 가지고 있다^{1,2)}. 메탄발효에 관련된 기질로 biomass 자원은 주로 가축분뇨, 농산폐기물 그리고 하수종말처리장의 슬러지 등이 있으며³⁾, 우리나라에서는 1960년대 말부터 농촌진흥청을 중심으로 다양하게 연구되어 농촌지역에 보급된 바 있으나³⁾, 현재는 경제성이 부족하여 메탄의 연료화는 중단된 실정이며, 최근에는 축산폐수의 처리방안으로 혐기성 소화액을 벼의 액비로 사용하는 연구^{4,5)}, 연못시스템과 같은 새로운 처리시설의 조건설정 연구^{6,7)}, 그리고 메탄이 지구온난화물질이므로 농업환경 특히 논토양 환경에서 발생하는 메탄의 배출특성⁸⁾ 등의 연구가 진행되고 있다.

한편, 제지생산량이 1988년에 3,659천톤 이었고 이에 따른 제지슬러지가 약 900천톤이 발생되었으며⁹⁾, 2002년에는 제지생산량이 9,812천톤으로 3배정도 증가한 것으로 미루어 제지슬러지 발생량도 막대할 것으로 추정된다¹⁰⁾. 이의 처리방안으로는 소각, 매립 그리고 토양에 유기물원으로 직접 사용하는

것과 퇴비화를 통한 재활용 등으로 연구되어 왔다^{2,6-14)}. 그러나 제지슬러지 자체를 아무런 전처리 없이 토양에 유기물원으로 사용하면 작물의 뿌리생육에 저해를 줄 수도 있고 슬러지가 부식화되는데 비교적 오랜 기간이 소요되는 것으로 알려져 있다^{9,11-14)}.

따라서 제지슬러지는 폐기물관리법 시행규칙 별표 4의 지정폐기물 처리기준에서 생물학적 처리 후 퇴비로 사용, 비료관리법 제4조의 공정규격에서 사전분석 검토 후 사용가능한 원료이므로¹⁵⁻¹⁷⁾ 1차적으로 혐기발효 시킨 발효폐기물을 토양에 사용하면 작물에 악영향 없이 토양의 비옥도를 높이는 데 한층 더 기여할 것으로 판단되며, 혐기발효과정 중에 부수적으로 발생하는 메탄가스를 산업체의 에너지로 이용할 수 있기에 60~70년대에 단순히 연료를 얻기 위한 연구가 아닌, 산업체 폐기물을 비교적 짧은 시간에 생태계에 안전하게 재활용하면서 에너지를 얻자는 양면성을 고려하여 제지슬러지를 이용한 혐기메탄발효를 수행하였다^{16,18-20)}.

제지슬러지는 고형분 함량이 40% 이상으로 매우 높기 때문에 단시일에 진행되는 호기발효는 불가능 하며^{9,20)}, 퇴비화는 부숙기간이 60일 이상 소요되는 단점이 있기에 제지슬러지의 혐기발효가 퇴비화의 전단계라는 측면에서 매우 유용한 수단으로 판단된다^{9,21,22)}. 혐기발효는 1차로 유기물을 가수분해하여 유기산, 알코올 및 탄산가스 등을 생성시키는 유기산 생성과정(acid forming process) 그리고 1차 발효 생성물을 메탄화하는 메탄생성과정(methane forming process)이 있다^{1,2,22)}. 본

*연락처:
Tel: +82-32-560-7656 Fax: +82-32-568-2043
E-mail: cjw111@me.go.kr

연구에서는 2단계 과정에서 활동하는 hydrolytic bacteria, acetogenic bacteria, homoacetogenic bacteria, methanogenic bacteria 등의 활성을 증가 시키고자 온도(35°C), pH(6.5~7.0), C/N 율(20,40,60) 등의 물리화학적 조건에서 메탄발효가 보다 빨리 진행되도록 메탄균의 기질(ethylacetate), 구성성분인 nickel(nickel nitrate) 그리고 메탄균의 생육과 환원조건형성에 관련된 황화합물(sodium sulfide) 등을 첨가하여 각각의 메탄 발생 효율을 조사해 보았다^{2,22,23}. 그리고 연속발효 시스템에 의한 발효효율 증가여부를 가름하고자 메탄발효가 끝난 폐액(WF)을 새로운 발효조에 첨가하고 그 효과를 비교해 보았으며, 소량의 가스량을 정확히 측정하기 위하여 digital gas meter 를 자체 제작하여 사용하였다.

재료 및 방법

제지슬러지의 기본 성상

본 실험에서 메탄발효 재료로 이용한 제지슬러지는 pH 6.9로 메탄발효에 매우 이상적이었으나, 미생물의 영양원인 질소는 함량이 매우 적었기 때문에 미생물이 왕성하게 생육할 수 있도록 질소원을 첨가해 줄 필요가 있었다. 또한 미생물 생육에 필수적인 황 함량은 2.4 g/kg 이었고²³, 양이온치환용량(CEC)은 약 20 cmol/kg 이었다. 그리고 중금속은 구리만이 0.05 ppm 수준으로 검출되었으므로 중금속에 의한 유해성은 거의 없다고 보며²⁴, 회분함량은 213 g/kg 이었다. 제지슬러지와 메탄발효잔사 및 폐액의 분석은 토양화학분석법과 폐기물공정시험방법에 준하였고^{25,26}, 분석시약은 Gr급 이상 그리고 분석기기는 Atomic Absorption Spectrophotometer (Baird Atomic, A4), Gas chromatograph(Varian, vista 6000) 등을 이용하였다.

메탄가스 발생 시험

최적 C/N을 확인시험

활성오니 처리 슬러지 2 kg을 5 L 용량의 유리조에 C/N 율을 20, 40, 60 으로 달리 하였으며, 질소원으로는 urea를 이용하였다. C/N 율은 생슬러지의 수분함량(80%)과 가용성유기물함량(40%)을 고려하여 생슬러지 2 kg [$2 \text{ kg} \times 0.2 \times 0.4 = 160 \text{ g}$ (건물중)]에 요소(질소함량 $\approx 50\%$)를 C/N 율 20 ($160 \div 20 \times 2 \approx 16 \text{ g}$), C/N 율 40 ($160 \div 40 \times 2 \approx 8 \text{ g}$), C/N 율 60 ($160 \div 60 \times 2 \approx 5 \text{ g}$)으로 각각 처리하였다.

Table 1. Properties of the experimental paper mill sludge used for methane fermentation

pH	T-N	PO ₄ -P	K ₂ O-K	Ca	Mg	CEC	SO ₄ -S	Cd	Cr	Cu	Pb	Ash
(1.5)	(g/kg)	(mg/kg)	(cmol/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(g/kg)
6.9	7.8	6,230	21	2.2	5.6	20.5	2.4	^{a)}	-	0.05	-	213

^{a)}<0.01 mg/kg.

메탄생성 촉진을 위한 첨가제 처리효과

기질로 제지슬러지 2 kg, 질소원으로 요소 2 g, 첨가제로 메탄균의 기질인 ethyl acetate, 메탄균의 구성성분인 nickel nitrate, 그리고 미생물의 생육에 필요한 황(sodium sulfide)을 각각 5 mM 씩 가해 주고 증류수로 5 L 용량을 채웠으며, 메탄생성속도를 앞당기기 위한 발효조에는 황화수소(H₂S)를 미리 제거한 슬러지를 이용하였다.

메탄생성 촉진을 위한 발효폐액 첨가효과

메탄발효의 연속효과를 알아보기 위하여 C/N 율 시험을 완료하고 남은 폐액(WF)을 공기노출에 주의하면서 일부 첨가(300 mL)하여 메탄발효가 보다 빠르게 일어나는지를 비교하여 보았다.

Table 2. Treatment combinations of methane fermenter (5 L)

Fermenters	Substrate	N-source	WF ^{a)}	Additives
Control	Sludge 2 kg	Urea 5 g		None
E	"	"		Ethyl acetate(5 mM)
N	"	"		Nickel nitrate(5 mM)
N+E	"	"		Nickel nitrate(5 mM)+ Ethyl acetate(5 mM)
S	"	"		Sodium sulfide(5 mM)
r-H ₂ S	Sludge 2 kg removed H ₂ S	"		None
WF+C	Sludge 2 kg	"	300 mL	None
WF+E	"	"	"	Ethyl acetate(5 mM)
WF+N	"	"	"	Nickel nitrate(5 mM)
WF+N+E	"	"	"	Nickel nitrate(5 mM)+ Ethyl acetate(5 mM)
WF+S	"	"	"	Sodium sulfide(5 mM)
WF-rH ₂ S	Sludge 2 kg removed H ₂ S	"	"	None

^{a)}WF: Waste liquide after Fermentation.

Table 3. Gas Chromatograph conditions used for gas analysis in this experiment

- Model : Varian vista 6000
- Column : Porapak-R , 80/100 mesh, 2 m, ST
- Detector : TCD (Thermal Conductive Detector)
- Temp. : I.T.(85°C), D.T.(65°C), C.T.(38°C)
- Chart speed (10 mm/min)
- Injection volume (1 mL)
- Range (10¹⁰x 512)
- Carrier gas : He 30 mL/min

메탄가스 유량 측정장치 제작

본 실험에서 사용한 메탄가스 유량측정장치는 Fig. 1과 같이 발효조에서 발생하는 가스가 유리관 안의 물속에서 물방울로 되어 상승할 때 광센서가 작용하여 digital로 기록되 일련의 bubble counter로서 비교적 소량(0.5 mL)도 정확히 측정할 수 있었다. 정확성은 50 mL 주사기를 이용하여 인위적으로 물방울을 발생시켜 확인하였으며, 6개를 동시에 측정할 수 있도록 제작하였다.

결과 및 고찰

제지슬러지는 산업체에서 활성 오니조를 거친 활성오니 슬러지를 구하여 실험에 이용하였다. Fig. 2는 활성오니 슬러지에 C/N 율을 달리 처리하였을 때의 전체 가스 발생량을 조사한 결과이다. 일반적으로 C/N 율은 30~40이 최적이고, C/N 율이 높을수록 메탄 생성량이 많았고, C/N 율이 낮은 재료는 유기산이 집적되어 최적 pH 6.4~7.2보다 낮은 pH 때

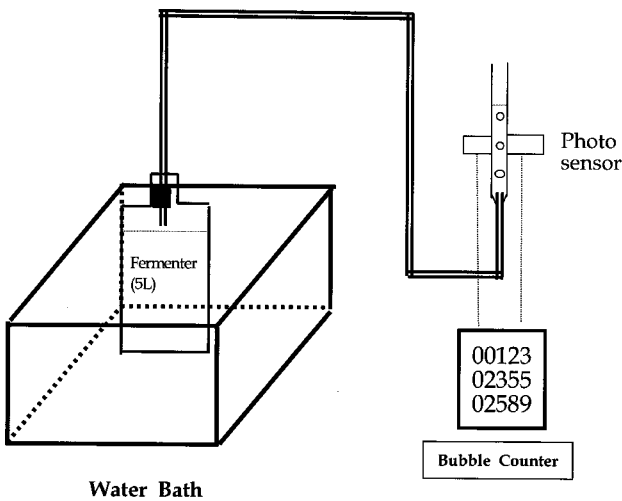


Fig. 1. Digital gas meter manufactured to measure the gas volume.

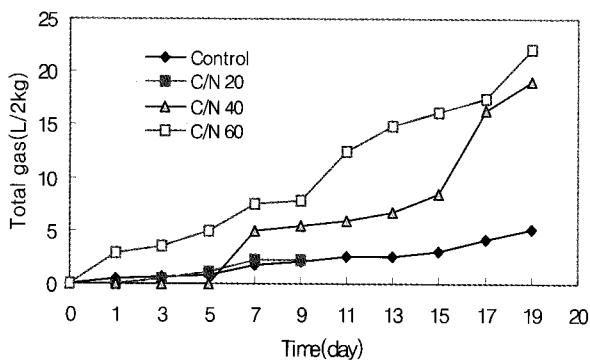


Fig. 2. Change of gas production during anaerobic fermentation of activated paper mill sludge at different C/N ratios.

문에 가스 발생이 저해 되었다는 보고에^{3,12)} 근거하여 C/N 율은 20, 40, 60으로 나누어 가스 발생량을 조사하여 보았다.

먼저 대조구는 질소원을 전혀 첨가하지 않은 상태에서 초기 1일부터 가스가 발생하여 10일째에는 6.1 L의 가스가 발생하였으나 메탄가스 함량은 20% 이하로 불꽃이 점화되지 않았다. 기축 분뇨의 메탄발효 최적 C/N 율이 19라는 결과²⁾에 비추어 볼 때 C/N 율 20에서의 결과는 매우 다른 경향이였다.

C/N 율 40에서는 7일까지 가스가 발생되지 않았으나, 9일부터 발생하기 시작하여 15일에는 10 L를 넘어섰으며, 19일에는 19.8 L로 증가하여 15일 부터는 메탄 함량이 40%를 넘어서 가스에 불꽃이 점화되었다. C/N 율 60에서는 일반 예상과 달리 40에서 보다 초기부터 많은 가스가 발생되어 10일째는 10 L를 넘어섰고 불꽃이 점화되었으며, 10일째에는 22.3 L로 비교적 많은 가스가 발생되었다. 즉 일반 혐기발효와 달리 C/N 율 60에서 많은 가스가 발생하였다.

Fig. 3은 제지슬러지의 C/N 율 60에서 발생된 가스의 조성을 조사한 것으로 메탄가스는 처리 10일에 33.4%에서 서서히 증가하여 11일에는 36.7%로 가까스로 점화가 이루어졌으며, 그 후로 계속 증가하여 55~66%를 유지하였다. 메탄균의 기질인 H₂와 CO₂에서 CO₂는 O₂가 3.6%에서 2.5%로 감소함에 따라 서서히 증가하여 0.19%에서 2.04%에 달하는 서로 반비례의 관계를 나타내었다. 즉, 혐기발효 조건이 진행됨에 따라 산소가 감소하고 CO₂가 증가되어 메탄함량이 높아지는 전형적인 혐기 발효과정인 진행됨을 보여주고 있다²⁾. 질소와 메탄은 상보적인 경향으로 질소함량이 감소하면 메탄함량이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 5 L 용량의 발효조에서 발생하는 가스 중 점화가 되는 용량은 전반적으로 10 L 발생시 약 40%의 메탄함량을 나타내었다.

Fig. 3의 결과로 미루어 볼 때 점화가 되는 메탄가스의 함량 약 40%를 넘는 시기는 혐기발효 10일 이후로 산업체에서 이러한 결과를 이용하는 데는 다소간 무리가 있을 것이다. 따라서 이 혐기발효 가스가 점화되는 시간을 단축시키는 것이 무엇보다도 필요하다고 판단되어 발효촉진물질로 메탄균의

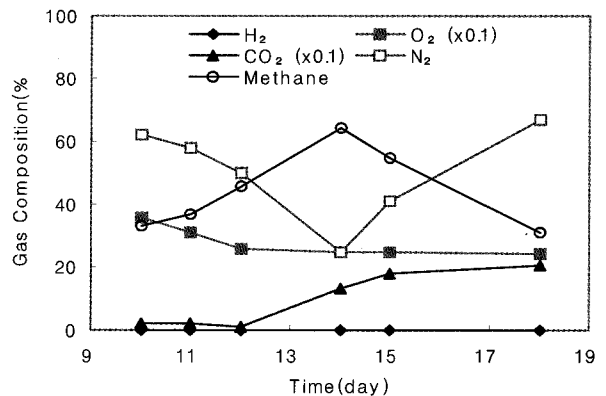


Fig. 3. Change of gas composition during anaerobic fermentation of activated paper mill sludge at C/N ratio 60.

기질인 ethylacetate, 메탄균의 메탄발생과정에서 촉매 역할을 하는 Ni를 첨가해 보았다.

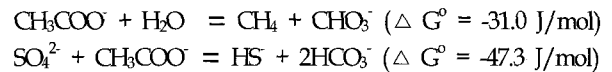
메탄균의 기질로는 formate, acetate, methanol, methylamine, CO₂ + H₂ 이므로 섬유소와 같은 polymer는 일단 미생물에 의하여 메탄균이 직접 이용할 수 있는 기질상태로 되어야하며^{1,2,16)}, 메탄생성 시기를 단축시키기 위해서는 혐기상태로 된 직후에 메탄균이 증식할 수 있는 기질이 필요하고, 이런 조건이 빠른 시간 내에 도달하여야만 할 것이다. 따라서 ethylacetate를 혐기발효 3일째 발효조에 주사기를 이용하여 첨가한 후 흔들어 섞어 주었다. 그리고 메탄균이 기질을 이용하여 메탄을 발생시키는 대사과정에는 CO₂, formate, methanol, methylamine과 acetate로 부터 methyl CoM에 의하여 메탄을 생성하는 메탄균에만 존재하는 F₄₃₀이 있다^{2,22)}. F₄₃₀의 구성성분인 Ni은 일반 세균에서는 필수적이지 않지만 혐기성 세균에는 세포증식에 필수적인 것으로 알려져 있다.

Fig. 4는 활성오니 제지슬러지에 대조구(C/N 율: 60, 질소원: Urea)와 더불어 몇몇 첨가제를 처리하여 발생한 혐기발효 가스 중 메탄함량을 조사한 결과이다. 첨가제 처리구에서는 혐기발효가스가 점화되는 메탄함량 40% 도달시간이 대조구(C)와 ethylacetate처리구(E)에서 약 6일정도 소요되었으며, sodium sulfide(S) 처리구는 7일로 대조구 보다도 지연되었으나 10일 후에는 대조구와 ethyl acetate 처리구 보다도 메탄함량이 다소 높은 편이었다. 그러나 nickel nitrate(N)와 nickel nitrate + ethyl acetate(N+E) 처리구는 3일과 7일까지 약간 발생하였으나 10일에는 오히려 8% 수준으로 감소하였다.

Fig. 5는 메탄발효 20일후의 폐액을 첨가하여 줌으로써 보다 빠른 시간 내에 메탄이 발생되는지를 알아보려고 연속발효와 Feed-back 처리의 일환으로 혐기발효폐액을 첨가하고, 발효를 촉진시키기 위하여 첨가제를 처리한 결과이다. 혐기발효폐액 처리구에서의 발효가스 중 메탄함량 40% 도달시간은 대조구에서 약 6일 소요된 반면에 sodium sulfide, ethylacetate, nickel nitrate + ethylacetate 처리구에서는 4일로 약 2일

앞당겨 졌으며, nickel nitrate 처리구에서는 5일로 대조구와 비슷하였다. 그러나 황화수소를 제거한 처리구에서는 10일까지 메탄함량이 31%로 가스에 점화가 이루어지지 않았다. 혐기발효가스중 점화가 이루어지는 메탄함량 약 40%의 도달시간을 비교해 보면 발효폐액 무처리구의 대조구에서 약 6일, 폐액첨가구에서 약 6일로 거의 비슷하였으나 sodium sulfide와 ethyl acetate 처리구에서는 무첨가구에서 6일과 7일이었으나 폐액을 첨가해 줌으로써 3.5일로 약 1/2 단축되었다.

황은 sulfide 상태에서는 Co, Cu, Fe, Zn 와 같은 중금속을 침전시키고 메탄균의 methyl CoM 과 ferredoxin의 구성성분이지만 sulfate-S는 메탄균을 저해하는 양면적인 효과를 나타내므로 0.85 mM의 필수량과 5 mM의 최적량 그리고 9 mM이 저해량 이라는 결과가 있다²³⁾. 일반적으로 혐기발효에서 acetate는 2가지 경로로 이용된다고 볼 수 있다.



즉, 발효조에서는 acetate 가 H₂O 와 SO₄²⁻에 의하여 메탄과 황화수소를 생성하는데, 메탄이 형성되는 반응은 자유에너지가 -31.0 J/mol 인데 비하여 황화수소 생성반응은 -47.3 J/mol로서 메탄보다는 황화수소가 형성되는 반응이 보다 쉽게 진행된다고 할 수 있다. 또한 본 실험에서도 혐기발효 초기의 황화수소 발생량과 메탄 발생 특성을 비교해 보면, 먼저 황화수소가 발생된 연후에 비로소 메탄이 발생되는 경향을 찾아볼 수 있었다. 따라서 메탄의 발생 시간을 단축시키고자 발효 개시 3일전에 50°C에서 황화수소를 발생시킨 후 슬러지에 발효폐액 처리구(WF)와 무처리구(NW)로 나누어 질소원으로 요소(C/N 율 60)를 가하여 실험한 결과, 총 가스발생량은 매우 적어 처리 10일후에 WF에서 1 L 이었으며, WF 미처리에서는 가스가 거의 발생되지 않았다. 전반적으로 가스 발생량이 적은 것은 메탄발효에 있어서 황은 필수적이라는 것과 적정농도를

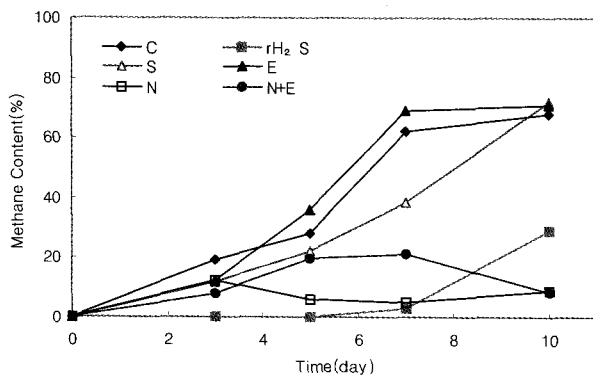


Fig. 4. Change of methane content during anaerobic fermentation of activated paper mill sludge treated with some additives. (C, Control; rH₂S, removed H₂S; S, sodium sulfide; E, ethylacetate; N, nickel nitrate; N+E, nickel nitrate+ethylacetate)

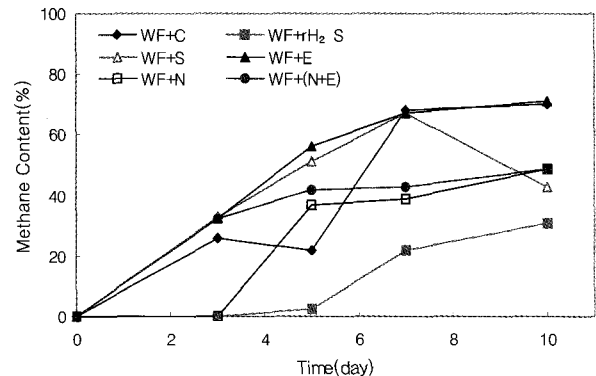


Fig.5. Change of methane content during anaerobic fermentation of activated paper mill sludge treated with WF(Waste liquid after Fermentation) and some additives. (C, Control; rH₂S, removed H₂S; S, sodium sulfide; E, ethylacetate; N, nickel nitrate; N+E, nickel nitrate+ethylacetate)

유지하는 것이 필요하다는 것을 보여주는 일면이라고 할 수 있다. 더욱이 혐기발효 전에 H_2S 를 제거한 처리구(rH_2S)에서는 가스가 거의 발생하지도 않았으며 메탄함량도 40%에 미달하여 초기 메탄생성에 *sulfide-S*는 필수적이라고 할 수 있다.

한편, 혐기발효에 따른 총메탄 발생량과 슬러지 첨가량(160 g의 유기물)을 고려해 보면, $160 \div 16(\text{메탄분자량}) = 10 M$, 1 M 은 224 L로 기체화 될 수 있으므로 $10 \times 224 L = 224 L$ 의 메탄가스 발생이 가능하다는 이론상 수치가 계산될 수 있다. 이에 따라 Fig. 6은 혐기발효폐액 첨가구와 무첨가구에서의 10일후 메탄 생성율을 이론상 메탄 발생량(224 L)으로 나누어 각 처리구에서의 메탄 발생효율을 비교해 본 결과이다. 발효폐액 첨가와 무첨가구를 비교해 보면, 대조구 1/7.5, ethylacetate 1/2 그리고 sodium sulfide 1/3로 폐액을 첨가함으로써 오히려 저하되었다. 첨가제별로 비교해 보면, 발효폐액 첨가군은 대조구(1.4%)에 비하여 ethylacetate(5.4%)는 4배, sodium sulfide(4.7%)는 3배의 메탄생성 촉진효과를 나타내었다. 발효폐액 무첨가군에서의 ethylacetate(11%)는 대조구(11%)와 같았으며, sodium sulfide(14%)는 1.3배의 증가효과를 보여 주었다.

이상의 결과를 종합해 보면, 제지슬러지를 이용한 메탄발효에서 sodium sulfide 첨가로 발효가스중의 메탄생성이 촉진되었으며, H_2S 가 제거된 제지슬러지를 혐기발효 시켰을 때는 메탄이 전혀 생성되지 않았다. 일반적으로 sulfate-S는 메탄균에 저해를 주는 것으로 알려져 있으나²²⁾, 이 경우는 메탄생성 단계에서만 적용될 수 있으며, 메탄생성의 전 과정을 보면 $\text{polymer} \rightarrow \text{monomer} \rightarrow \text{acetic acid} + H_2 \rightarrow \text{methane}$ 으로 유기산 생성 단계까지는 매우 다양한 미생물이 황을 필요로 하기 때문에 polymer에서 메탄이 생성되는 전 과정에서는 황이 필수적이라고 판단된다. 혐기발효과정에서 황은 환원균에 의하여 H_2S 가 먼저 생성되어 기질 중에 존재하는 메탄발효 저해 중금속을 불용화 시키기 때문에^{1,2,27)} 메탄발효에 있어서 황의 필요성은 더욱 중요하다고 할 수 있다. 한편, 메탄발효 기질과 미생물이 비교적 풍부하다고 할 수 있는 발효폐액을 첨가하였을 때 메탄발효가 오히려 부진하였는데, 이것은 혐기상태의 발효폐액을 첨가하는 과정에서 호기상태로 잠시 환경이 바뀌었기 때문으로 생각되며, 첨가제중 nickel nitrate의 효과가 뚜렷하지 못하였는데, nickel 화합물에서 nitrate 부분이 전자수용체로 메탄발효를 저해할 수 있기 때문에, nickel trioxide 등의 화합물을 이용한 실험도 필요하다고 본다.

요 약

제지공장의 슬러지를 활성오니슬러지와 침수조슬러지로 나누어 C/N 을, 메탄발효폐액 첨가 그리고 몇몇 첨가제를 처리하고 발생한 혐기발효가스 중 메탄함량을 측정하여 각각의 처리효과를 조사해 보았다.

1. 활성오니 제지슬러지를 이용한 메탄발효의 최적 C/N 율은 60으로 이전의 다른 재료들과는 다른 경향이였다.

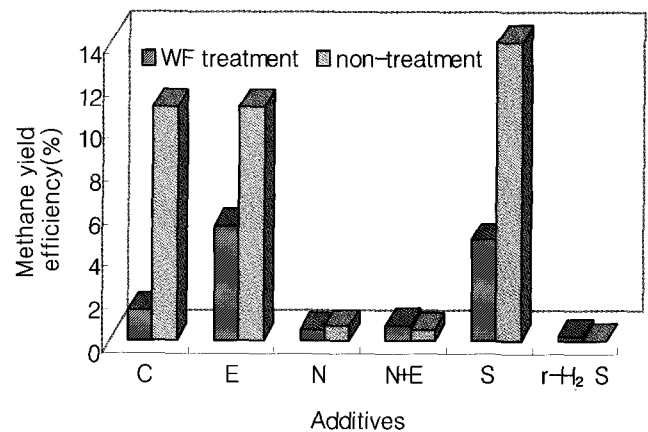


Fig. 6. Effects of some additives on the methane yield efficiency under anaerobic fermentation treated with paper mill sludge during 10 days. (C, Control; rH_2S , removed H_2S ; S, sodium sulfide; E, ethylacetate; N, nickel nitrate; N+E, nickel nitrate+ethylacetate)

2. 혐기발효 폐액의 첨가로 메탄함량 40% 도달 시간은 약 2 일정도 앞당겼지만, 10일간의 총 메탄발생량은 1/8 수준으로 적었다.
3. 첨가제중 sodium sulfide와 ethylacetate의 처리효과는 발효 폐액 첨가구에서 뚜렷하였고, 무첨가구에서도 sodium sulfide는 1.3배의 메탄생성 증가에 기여하였다.
4. 황화수소가 제거된 제지슬러지에서는 메탄이 전혀 생성되지 않았고, sodium sulfide가 첨가된 처리구에서는 메탄생성이 증가되었기에 제지슬러지 메탄발효에서 황은 필수적이라고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 첨단기술사업비(911-1502-005-2)의 일부로 수행되었음.

참고문헌

1. Palz, W., Chartier, P. and Hall, D. O. (1980) *Energy from biomass*, Applied Science, London, p.330-342.
2. Stafford, D. A., Hugdes, D. E. and Wentworth, R. L. (1981) *Anaerobic digestion*, Elsevier, Oxford, p.22-70.
3. 임재현, 박영대, 주영희 (1986) 농산부산물물의 혐기분해에 의한 메탄가스 발생에 관한 연구, 농촌진흥청 농시논문집 28(1), 147-151.
4. Lim, D. K., Park, W. K., Kwon, S. I., Nam, J. J. and Lee, S. B. (2002) Application amount of anaerobic digestion waste water from methane fermentation of pig manure on rice, *Kor. J. Environ. Agric.* 21(4), 248-254.

5. Lim, D. K., Park, W. K., Kwon, S. I., Nam, J. J., Park, B. K. and Kim, S. H. (2002) Application level of anaerobic digestion waste water from methane fermentation pig manure on rice, *Kor. J. Environ. Agric.* 21(4), 255-260.
6. Yang, H. M. (1999) Methane fermentation of pit in pond system for ecological treatment and recycling of animal excreta, *Kor. J. Environ. Agric.* 18(2), 191-195.
7. Yang, H. M. (2000) Methane fermentation of facultative pond in pond system for ecological treatment and recycling of livestock waste water, *Kor. J. Environ. Agric.* 19(2), 171-176.
8. Kim, G. Y., Park, S. I., Song, B. H. and Shin, Y. K. (2002) Emission characteristics of methane and nitrous oxide by management of water and nutrient in a rice paddy soil, *Kor. J. Environ. Agric.* 21(2), 136-143.
9. 김문규 (1989) 산업폐기물 활용에 관한 연구, 과학기술처.
10. 한국제지공업협회 (2002) 종이관지통계연보.
11. Lee, K. S., Choi, J. W., Song, J. Y. and Kim, M. K. (1991) Changes of properties in the soil treated with paper mill sludge, *Jour. Agri. Sci. Chungnam Nat'l Univ., Korea* 18(1), 74-79.
12. Jung, K. Y., Joo, Y. H. and Kim, J. J. (1989) Studies on behavior cellulolytic and methanogenic bacteria participated in anaerobic decomposition of rice straw and its decomposition products, *Kor. J. Soil. Sci. Fert.* 22(4), 323-328.
13. Choi, J. W., Jo, J. R., Lee, K. S. and Kim, M. K. (1992) Effects of paper mill sludge in submerged soil, *Jour. Agri. Sci. Chungnam Nat'l Univ., Korea* 19(2), 187-193.
14. Heo, J. S., Kim, K. S. and Ha, H. S. (1988) Effects of paper sludge application on the chemical properties of paddy soil and growth of paddy rice, *Kor. J. Environ. Agric.* 7, 26-33.
15. 환경부 (1997) 환경백서, p.79-80.
16. Aspitarte, T. R. (1973) Pulp and paper mill sludge disposal and crop production, *Tappi.*, 56(10), 140-144.
17. 농촌진흥청 (2002) 비료공정규격.
18. Hawkes, D., Hortonand, R. and Staford, D. S. (1978) The use of anaerobic digestion for the treatment and recycling of organic wastes, *Conversion & Recycling* 2(2), 181-195.
19. Khan, A. W. and Duncan, W. (1981) Fermentative conversion of cellulose to acetic acid and cellulolytic enzyme production, *Appl. Environ. Microbiol.* 41(5), 1214-1218.
20. Fujimura, E. (1980) Energy recovery by methane fermentation of pulp mill waste water and sludge, *Pulp & Paper Tech. Times*, 240(10), 1-11.
21. Jeong, K. Y., Shin, J. S., Park, Y. S. and Han, K. H. (1981) Use of industrial wastes as sources of organic fertilizer, *Kor. J. Soil. Sci. Fert.* 14, 83-87.
22. 김학성, 강호 (1992) 유기성폐기물의 자원화 기술, 한국과학기술원, I60-II41.
23. Khan, A. W. and Trottier, T. M. (1978) Effect of sulfur-containing compounds on anaerobic degradation of cellulose to methane by mixed cultures obtained from sewage sludge, *Appl. Environ. Microbiol.* 35(6), 1027-1034.
24. Lee, K. S., Choi, J. W., Jo, J. R. and Kim, M. K. (1992) On the hazardous components of paper mill sludge and treated soil, *Jour. Agri. Sci. Chungnam Nat'l Univ., Korea* 18(2), 194-200.
25. 농촌진흥청 (1989) 토양화학분석법.
26. 환경부 (2000) 폐기물공정시험방법.
27. 上木勝可 (1995) 우사폐수 혐기첨가치리에 의한 산성광산 배수의 정화, *환경산업*, 12(61), 38-40.