Jour. Agri. Sci.
Chungnam Nat'l Univ., Korea
Vol.22(2):134 ~142(1995)

알칼리 처리된 제지슬러지의 메탄발효에 미치는 몇몇 첨가제의 효과

최종우** · 이규승* · 박승희*

The effects of some additives on Methane Fermentation of Paper Mill Sludge treated with Alkali

Jong-Woo Choi**, Kyu-Seung Lee*, Seung-Heui Park*

SUMMARY

In order to elevate the efficiency of methane fermentation using the paper mill sludge, this experiment was conducted at two temperature conditions(35℃ and 60℃), and overlooked the addition effects of ethyl acetate as a substrate, nickel as a constituent of F_{430}, and sulfur as a cell growth factor and reductant.

The cellulose of paper mill sludge was degraded to lower molecular materials by heating at 60℃ and NaOH treatment Methane forming rates were 4.8% from NaOH-treated paper mill sludge added with ethyl acetate, 16.5% with sodium sulfide, 19.8% with nickel trioxide, 31.9% with mixture, and 9.6% with control at 60℃, but 0.21% with ethyl acetate, 2.14% with nickel acetate, 3.02% with nickel sulfate, 3.34% with nickel trioxide and 0.62% with control at 35℃.

Therefore, methane yield was increased by approximately 10-fold at 60℃ than 35℃, and fermentation liquid added with mixture(nickel trioxide+ethyl acetate+sodium sulfide) at 60℃ showed the medium pH(7.0), higher COD value and lower nitrogen content

서 언

제지슬러지를 포함하는 유기성 폐기물은 단순한 매립이나 소각에서 벗어나 반드시 재활용 되어야 한다. 자연으로부터 온 유기성 자원은 다시 자연으로 돌려보내는 것(14)이 타당하나, 돌려보내는 과정을 보다 무해하면서 빠르게 자연에 적응될수 있도록 하기 위한 합리적인 연구(3,9,19)가 필수적이다. 즉, 유기성 폐기물인 제지슬러지를 메탄발효시키는 것은 에너지 획득(2,7,16) 보다는

* 농과대학 농화학과(Dept of Agricultural Chemistry, Coll of Agriculture, Chungnam Nat'l Univ, Taejon, Korea)
** 금강환경관리청(Kum River Environmental Office)
- 본 연구는 한국과학재단의 첨단기술 개발사업비(911-1502-005-2)의 일부로 수행되었음

폐기물을 조금이라도 재활용하고, 또한 자연에 투기할 경우, 보다 자연에 쉽게 적응하여 환경질서를 깨트리지 않는 환경적응의 전처리 개념(9,13,17)에서 필요하다.

메탄발효는 온도에 따라 저온, 중온, 고온 등으로 나눌수 있으며, 그중 중온이 가장 편리하고 효율이 좋기 때문에 많이 이용되고 있다.(1,8) 저온은 겨울철에 메탄발효가 일어날 수 있다는 견지하에서 저온 메탄균을 대상으로 연구(18)가 진행된 바 있으나, 고온은 경제성 때문에 연구 결과가 거의 없는 실정이다.(6) 고온 메탄발효는 에너지를 가해 주어야하기 때문에 대부분 다루고 있지 않지만, 산업체의 공정 특성에 따라서는 고온의 배출수가 방류되고 있기 때문에 에너지를 가해주는 문제는 해결될 수 있다고 본다.

따라서 본 연구에서는 중온(35℃)과 고온(60℃)으로 나누어 제지슬러지를 기질로한 메탄발효를 실시하여 온도에 따른 메탄발효 효율을 조사해 보았으며, 아울러 몇몇 첨가제의 처리효과를 비교하였다. 특히, 메탄발효에 효과가 있었던 nickel과 sulfur 화합물(5,7,8,23)을 이용하여 각 원소와 화합물이 메탄발효에 미치는 영향을 비교 조사해 보았다.

재료 및 방법

1. 재 료

1) 제지슬러지의 기본성상

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

pH (1:5)	T-N (%)	PO_4-P (mg/kg)	K_2O-K	Ca	Mg	CEC	SO_4-S (%)	Cd	Cr	Cu	Pb	ash (%)
			(me/100g)						(mg/kg)			
5.3	0.84	5,550	1.1	1.5	8.2	19.3	0.86	-	-	0.06	-	26.3

-: <0.01 mg/kg

본 실험에 이용한 제지슬러지는 pH가 5.3으로 자연적인 메탄발효는 이루어지지 않았다. 따라서 NaOH를 이용하여 pH를 중성부근(pH 6.8)으로 조절하여 메탄발효 실험을 실시하였다.

2. 방법

1) NaOH 처리에 의한 제지슬러지의 중화

생슬러지 10 g을 정확히 취하여 NaOH 0.1 g(1%, wet basis)을 첨가하고 30분, 60분, 120분 동안 40℃와 70℃에서 진탕처리한 후, No. 2 여과지로 통과한 여액중의 COD와 잔류물 무게를 측정하였으며, 잔류물은 다시 600℃ 회화로에서 회화된 양을 조사하였다.

2) 메탄발효조의 조성

Table 2. Composition of substrates and additives for methane fermentation

Temp.	Sludge	N-source	Additive
35℃	2kg	urea 5g	
	2kg	urea 5g	sodium sulfate(5 mM)

	2kg	urea 5g	ethyl acetate (5 mM)
	2kg	urea 5g	nickel acetate (5 mM)
	2kg	urea 5g	nickel sulfate (5 mM)
	2kg	urea 5g	nickel trioxide (5 mM)
60℃	2kg	urea 5g	
	2kg	urea 5g	ethyl acetate (5 mM)
	2kg	urea 5g	nickel nitrate (5 mM)
	2kg	urea 5g	sodium sulfide (5 mM)
	2kg	urea 5g	mixture
	2kg	none	

Mixture : nickel trioxide(5 mM)+sodium sulfide (5 mM)
+ethyl acetate (5 mM)

3) 메탄발효

NaOH로 pH를 교정한 전처리 슬러지에 Table 2와같이 무처리, 대조구(요소 5g), ethyl acetate(5 mM), sodium sulfide(5 mM), nickel trioxide(5 mM) 그리고 혼합(nickel trioxide + ethyl acetate + sodium sulfide) 처리구로 나누고, 35℃와 60℃ water bath에서 발효시키면서 발생되는 가스를 김의 방법(10)에서 제작한 gas flow meter 와 GC를 이용하여 메탄가스의 함량에 따른 메탄량을 조사하였다.

4) 메탄발효 잔사의 성분분석

NaOH로 처리하지 않은 무처리 슬러지와 NaOH로 처리한 대조구 그리고 35℃에서 메탄가스가 가장많이 발생된 nickel trioxide 첨가구, 가장 적게 발생한 ethyl acetate 첨가구와 60℃에서 가장 많이 발생한 혼합첨가구, 가장적게 발생한 ethyl acetate 첨가구를 대상으로, 발효부산물에 대하여는 pH, 유기물함량, 전질소, CEC, Ca, Mg, Na 그리고 중금속류로 Cd, Cr, Cu, Pb 등을 조사하였고, 폐액에 대하여는 COD, pH, 황(SO_4-S) 그리고 전질소를 토양화학 분석법(12)과 공해공정 시험법(22)에 준하여 3반복으로 조사하였다. 분석기기로는 pH meter(Digital pH meter, 303 NOVA), UV/Vis 분광광도계(PU 8800, Pye Unicam), 원자흡광분광광도계(A4, Baird Atomic) 등을 사용하였다.

결과 및 고찰

본 실험에서 이용한 슬러지는 수거해 올때마다 그 물리화학적 성상이 달랐으며, 특히 pH 가 5.30 정도로 매우 낮았기 때문에 일단은 pH 의 중성부근 조절이 필요하였다. 이전의 실험과정 중에 새로 가져온 제지슬러지의 pH 를 조절하지 않고 그대로 메탄발효를 실시해 보았는데 황화수소만이 약간 생성되었고 메탄가스는 전혀 발생하지 않았다. 따라서 산성슬러지의 pH 조절(6.5-6.8)이 필수적이며(1,2,4,10) 예비실험에서 NaOH를 0.1% 첨가하였을때 여액중의 COD가 증가한 것으로 미루어 볼때 NaOH 로 pH 를 조절한다는 것은 적정 pH의 유지 이외에도 cellulose 긴 사슬을 분해하여 각종 미생물이 기질로 이용하기 쉬운 상태로 기질을 변형시킨다는 2중의 효과를 기대할수 있다(7,8)고 판단되어 NaOH와 열처리에 의하여 슬러지가 분해되는 정도를 간단히 실험해 보았다.

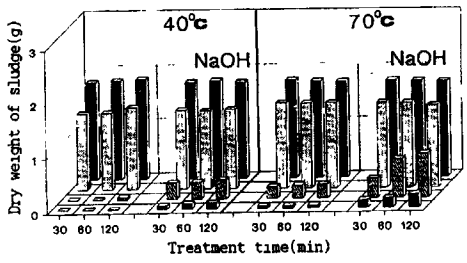

Fig. 1. Effects of NaOH and heat treament on the degradation of paper mill sludge.

▨: Sludge ⬚: Carbonization
⬚: Filtrate ■: COD

Fig. 1은 NaOH와 40℃와 70℃로 열처리한 슬러지의 분해양상을 본 것으로, 여과액 중으로 이행된 양이 70℃(10-20%)가 40℃(2-5%)보다 많았다. 또한, NaOH(1%)처리로 약 2배 이상의 COD가 증가되었으며, 회화된 탄화량도 열처리와 NaOH처리에 따라 증가한 것으로 미루어 볼때, 일단, 2가지 처리로 polymer가 monomer로 분해된다는 것을 간접적으로 보여주는 결과로 메탄발효에 보다 효과적이라고 할 수 있겠다. 따라서 산업체에서 가져온 슬러지가 자연적으로는 메탄발효가 진행되지 않았으므로 메탄발효가 진행될 수 있도록 pH, 온도, 몇몇 첨가제등을 처리하여 보았다.

Fig. 2는 각 실험구에서 발생하는 가스중의 메탄함량을 나타낸 것으로서 이전의 실험결과와 비교해 볼때 전반적으로 매우 낮았으며, 대조구, sodium sulfate 그리고 ethyl acetate 첨가구에서는 인화가능한 40% 에 도달하지 못하였으나, nickel acetate 첨가구는 15일(43.1%), nickel sulfate는 10일(40.4%) 그리고 nickel trioxide는 5일(40.1%)에 인화 가능한 메탄함량을 보였다. 즉, 첨가제의 효과는 nickel trioxide> nickel sulfate> nickel acetate 순으로 nickel 화합물 개개의 sulfate, acetate 그리고 김의 결과(9)에서 nitrate를 고려해 볼때 nitrate 가 메탄발효에 억제효과를 발휘하였다는 것을 간접적으로 증명해주고 있는데, 이것은 메탄발효과정에서 nitrate 가 수소수용체(proton receptor) 역할을 하였기 때문에 효율적인 메탄발효 과정이 진행되지 못한 것이라고 생각된다. 그리고 시간별 메탄의 함량은 nickel sulfate 와 nickel acetate 에서는 시간에 따라 꾸준히 증가한 반면, nickel trioxide 는 초기에 급격히 증가하여 7일째에 61 %로 가장 높았다가 그 이후로 53-54%를 유지하였다. 따라서 제지슬러지 혐기발효 가스중의 메탄발효 시기를 앞당기기 위해서는 nickel trioxide 의 첨가가 매우 효과적이라는 것을 보여주고 있다.

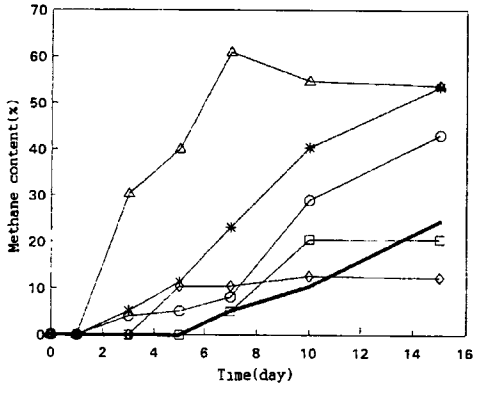

Fig 2. The methane contents produced from paper mill sludge treated with NaOH plus some additives at mesophilic condition.

—: Control —◇—: Ethyl acetate
—○—: Nickel acetate —□—: Sodium sulfate
—✳—: Nickel sulfate —△—: Nickel trioxide

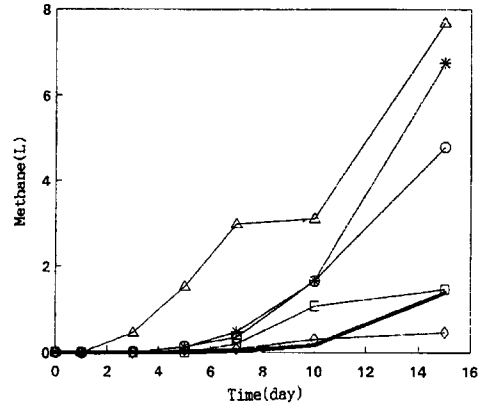

Fig. 3 The methane produced from paper mill sludge treated with NaOH plus some additives at mesophilic condition.

—: Control —◇—: Ethyl acetate
—○—: Nickel acetate —□—: Sodium sulfate
—✳—: Nickel sulfate —△—: Nickel trioxide

Fig. 3은 각 처리구에서 발생된 메탄가스량을 시간별로 계산한 것으로, 처리 7일까지는 nickel trioxide 를 제외한 모든 실험구의 메탄 발생량이 1 L 를 넘지 못하였으나, 10일을 기점으로 메탄 발생량은 nickel 화합물 첨가구에서는 1 L 를 넘어섰다. 15일 후에는 대조구(1.4 L), sodium sulfate(1.5 L) 그리고 ethyl acetate (0.5 L) 로 매우 저조하였으나, nickel acetate(4.8 L)< nickel sulfate(6.8 L)< nickel trioxide(7.7 L)의 순으로 많이 생성되었다. 즉, 메탄균의 F_{430} 구성성분인 nickel(10)을 첨가하므로서 혐기발효가스중의 메탄함량과 메탄발생량을 증가시켰다고 볼 수 있다.

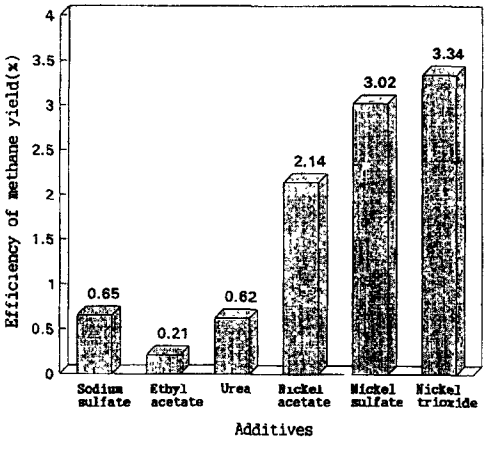

Fig. 4. The efficiency of methane yield from paper mill sludge treated with NaOH plus some additives at mesophilic condition.

□ : 12 day

따라서 이상의 결과를 발효조내의 유기물량을 고려한 이론적 메탄생성량(224 L)으로 나눈 백분율을 Fig. 4에 나타내었다. 대조구(0.62%)에 비하여 ethyl acetate 는 약 0.21% 로 1/3 수준으로 억제 되었으나, nickel acetate 는 2.14% (3.5배)로 증가되었으며, nickel sulfate 는 3.02% (4.9배) 그리고 nickel trioxide 는 3.34% (5.4배)로 대조구에 비하여 매우 큰 효과를 발휘하였다. 또한 sodium sulfate (0.65%) 와 ethyl acetate (0.21%) 를 대조구와 비교해 보면, sulfate 는 대조구와 비슷한 반면 acetate 는 억제한 결과를 nickel 화합물들과 연관지어 생각해 보면, nickel 화합물에서 acetate는 억제효과, sulfate는 일정수준유지 그리고 trioxide 는 촉진효과를 발휘하였다고 볼수 있다. 그러므로 nickel trioxide 가 가장 좋은 메탄발효 촉진제라고 할수 있으며, 이런결과는 김(9)의 10일후 메탄생성율 대조구 11% 그리고 sulfide 첨가구 14%(1.3배)에 비하여 매우 낮은 수준이었으나 같은 대조구를 기준으로하여 비교해 보았을때 nickel trioxide 의 메탄생성 촉진효과(5.4배)는 매우 의미 있는 결과라 할 수 있다.

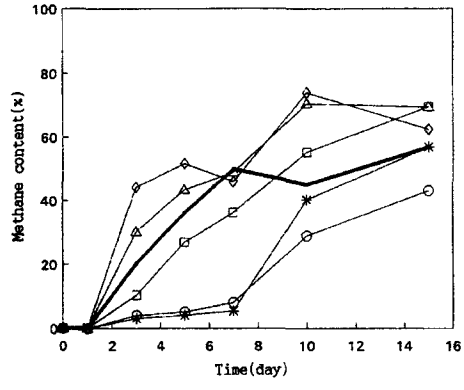

Fig. 5. The methane contents produced from paper mill sludge treated with NaOH plus some additives at thermophilic condition.

✳ : Control
⊖ : Ethyl acetate
⊟ : Not treatment
— : Sodium sulfide
◇ : Nickel trioxide
△ : Mixture(ethyl acetate+sodium sulfide+nickel trioxide

한편 60℃로 슬러지를 처리하였을때 COD 가 증가한 것은 슬러지 섬유소인 polymer가 monomer형태로 분해되어 고온메탄발효 미생물이 기질로 쉽게 이용할 수 있을 것으로 생각되어 고온메탄발효를 실시하였다 60℃ 고온상태의 각 처리구에서 발생된 발효가스중 메탄함량을 조사하여 Fig. 5에 각 시간별로 나타내었다. Nickel trioxide 처리구에서는 초기 3일째에 인화 가능한 40% 이상으로 44.2%에 달하였으며, 혼합처리구에서도 nickel trioxide 와 같은 경향으로 5일째에 43.4%에 달하였으며, 두 처리구 모두 계속 증가하여 60~70%를 유지하였다 sodium sulfide 처리구에서는 5일째에 36.1%로 발생 가스량은 가장 많았으나, 메

탄함량은 낮았으며, 5일이후에도 40~60%를 유지하여 nickel trioxide 와 혼합처리구에 비하여 메탄함량은 낮았다. 대조구는 초기 3일부터 10.4%에서 점차 증가하여 7일에 36.2% 그리고 15일후에는 69.4%까지 증가하였다. 그러나 urea 무첨가구와 ethyl acetate 첨가구에서는 7일까지 10%이내 였으며, 그후 10일째에 40.3%와 29.0%로 메탄함량 40%의 도달 시간이 매우 늦었다.

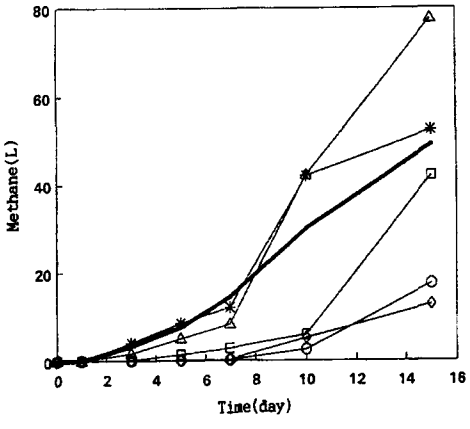

Fig. 6. The methane produced from paper mill sludge treated with NaOH plus some additives at thermophilic condition.

-◈-: Control -⊖-: Ethyl acetate
-⊟-: Not treatment —: Sodium sulfide
-✳-: Nickel trioxide
-▲-: Mixture(ethyl acetate+sodium sulfide+nickel trioxide)

Fig. 6은 NaOH로 전처리한 슬러지를 고온메탄발효 하였을때 발생한 발효가스중 메탄함량을 측정하여 계산한 메탄발생량이다. 대조구, ethyl acetate 그리고 urea 무첨가구에서는 10일까지 5.9L, 5.1L 그리고 2.5L 로 발생된 반면에 sodium sulfide, nickel trioxide 그리고 혼합처리구에서는 30.1L, 42.1L 그리고 42.2L 로 더 많은 양이 발생되었다. 첨가제 촉진효과를 보인 3처리구중 혼합처리구와 sodium sulfide 처리구에서는 시간에따라 계속하여 증가하였으며, nickel trioxide 첨가구에서는 증가폭이 다소 둔화되는 것으로 나타났다

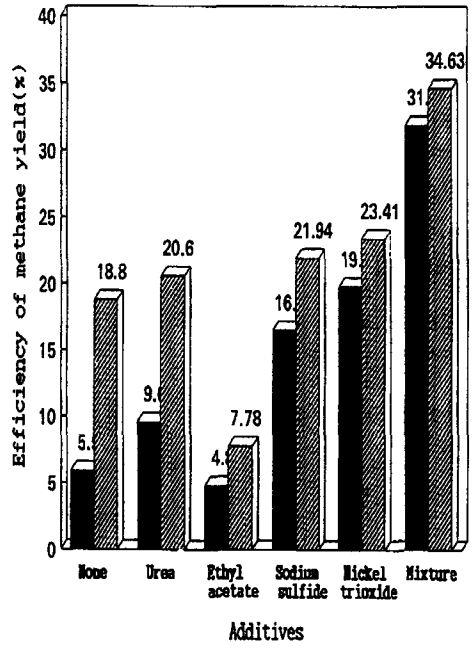

Fig. 7. The efficiency of methane yield produced from paper mill sludge treated with NaOH plus some additives at thermophilic condition.
▨: 12 day ■: 15 day

첨가제 처리에 의한 고온메탄발효는 중온발효보다 매우 효과적이었으며, 이론적으로 가능한 메탄가스 발생에 대한 상대효율을 계산하여 Fig. 7에 표시하였다. 12일까지의 메탄가스 발생량은 대조구(9.6%)보다 요소무첨가구(5.9%)와 ethyl acetate(4.8%) 첨가구가 낮았으며, sodium sulfide(16.5%), nickel trioxide(19.8%) 그리고 혼합(31.9%)로 각각 1.72배, 2.06배 그리고 3.32배의 보다 높은 효율을 보여주었다. 또한 15일까지는 대조구에 비하여 sodium sulfide(1.07배), nickel trioxide(1 14배) 그리고 혼합(1.68배)의 순으로 효율이 증가되었다. 이런 효율증가폭은 Fig. 3의 35℃ 메탄발효보다 대조구에 대한 첨가제 촉진효과가 낮았지만, 메탄가스의 발생효율은 60℃에서 대조구(20.6÷0.62)에서 33배, sodium sulfide(21.94÷3.02) 7.3배, nickel trioxide(23.41÷3.34) 7배가 증가되었다.

Table 3. Chemical properties of the NaOH-treated paper mill sludge and the solid residues after anaerobic fermentation

Classification	Temp.	pH (1:10)	O.M (%)	T-N (%)	P_2O_5-P (mg/kg)	SO_4-S (%)	K_2O-K	CEC	Ca	Mg	Na	Cd	Cr	Cu	Pb
							(me/100g)					(mg/kg)			
Sludge		5.3	50.3	0.84	5,550	0.86	1.13	19.3	1.5	8.2	6.7	-	-	0.05	-
NaOH treatment		6.7	49.3	0 80	5,673	0.90	1.23	19.5	1.6	8.5	6.9	-	-	0.06	-
Nickel trioxide	35℃	7.1	44.2	2.31	5.560	0.77	0.82	19.3	1.4	7.9	6.5	-	-	0.03	-
Ethyl acetate	35℃	5.6	48.7	3.92	5,640	0.77	0.82	19.4	1 2	8.6	6.7	-	-	0.05	-
Mixture	60℃	7.5	40.8	0.78	5,800	0.76	0.82	21.1	1.5	8.8	6.9	-	-	0.05	-
Ethyl acetate	60℃	6.5	45.2	1 72	5.520	0.77	0.89	19.2	1.5	8.9	6.5	-	-	0.05	-

Table 3과 4는 산성슬러지를 NaOH 로 중화시킨후 혐기발효를 실시하여 15일후에 각 실험구 중 35℃ 에서 메탄이 가장 많이 생성된 nickel trioxide 첨가구와 가장 적게 생성된 ethyl acetate 처리구 그리고 60℃ 에서 메탄이 가장많이 생성된 혼합(ethyl acetate+nickel trioxide+sodium sulfide) 처리구와 가장 적게 생성된 ethyl acetate 처리구를 선택하여 그 특성을 생슬러지와 NaOH 전처리 시료를 상호비교한 결과이다. 혐기발효조의 내용물은 0.1 mm의 체를 통과시킨 여액(폐액)과 여과물(발효부산물)로 나누어 각각의 성분을 조사하였다. Table 1은 발효부산물에 대한 분석결과로서 pH는 비교적 혐기발효가 순조롭게 진행된 35 ℃ nickel trioxide 와 60 ℃ 의 두처리구에서는 7.1과 7.5 부근으로 나타났으며, 메탄가스 발생량은 적고 뒤늦게 발생한 ethyl acetate 처리구에서는 5.6으로 메탄발효 미생물의 생육이 크게 저해 되었다는 것을 보여주고 있다 그리고 유기물량은 생슬러지(50.3%)에 비하여 35℃ nickel trioxide(44.2%)에서 12%, 가장 많은 메탄가스가 발생한 혼합처리구(40.8%)에서는 18 9%가 각각 감소되었다. 전질소는 생슬러지보다 모든 처리구에서 전반적으로 높았는데, 이것은 C/N 율을 맞추어주기 위하여 요소를 첨가해 주었기 때문이며, 메탄가스가 거의 발생하지 않은 ethyl acetate (35℃) 처리구에서 3.9%인 반면에 비교적 메탄발효가 순조롭게 진행된 nickel trioxide (2.3%), ethyl acetate(60℃)(1.7%) 그리고 혼합구(1.2%)의 순으로 각각의 메탄발효과정에서 미생물이 질소를 영양원으로 이용했음을 짐작할수 있다. 또한 발효미생물의 생육에 필수적인 황은 생슬러지(0.86%)에 비하여 약 0.1%씩 감소하였으나 발효조간 차이는 미미하였는데 이것은 본 실험에서 이용한 슬러지에서 발효미생물이 처리구별 차이없이 생육하였다고 볼수 있기 때문에 메탄균의 생육을 왕성하게하여 발효미생물에 의하여 축적되는 acetic acid 의 양을 조절(4,10)하는 것이 필요하다고 생각된다. 기타 비료효과를 대변하는 인과 C.E.C., Ca, Mg, Na 등은 처리구별 특별한 경향이 없었으며, 중금속류도 Cd, Cr, Pb 는 0.01 mg/kg 이하였으며 Cu 는 0.03 - 0.06 mg/kg 이 검출되었다.

Table 4. Chemical properties of the NaOH-treated paper mill sludge and liquid residues after anaerobic fermentation

Classification	pH	COD (mg/kg)	T-N (%)
NaOH pretreatment sludge	6.5	222.4	1.42
35℃ Nickel trioxide	6.8	1,577.2	0.23
35℃ Ethyl acetate	5.4	1,152.6	1.29
60℃ Mixture	7.0	3,599.2	0.46
60℃ Ethyl acetate	6.4	2,729.2	1.08

Table 4는 혐기발효 폐액중의 COD 와 전질소 함량을 조사한 결과로서 COD함량은 NaOH 전처리 슬러지(222.4mg/kg)에 비하여 혐기발효폐액에서는 35℃ ethyl acetate(1,152.6 mg/kg), 35℃ nickel trioxide(1,577.2 mg/kg), 60℃ 혼합(3,599.2 mg/kg)처리구가 훨씬 높은 것으로 나타났다. 이 결과는 메탄가스 발생량과 거의 같은 경향으로 증가되었으며, 전질소 또한 메탄발효가 잘 진행된 처리구에서 적은 것으로 조사되었기 때문에 발효조내 미생물에 의한 분해로 COD가 증가되었으며, 미생물의 영양원인 전질소가 많이 소비되었다는 것으로 해석할수 있다.

즉, 제지슬러지는 유해성이 거의 없고(15), 발효잔사는 작물에 해를 주지않고 퇴비효과를 나타내었다는 결과(11)를 종합해 볼때, 산업폐기물인 제지슬러지에서 에너지를 획득하고, 발효잔사를 퇴비화하는 환경적응의 전처리 개념으로 본 메탄발효는 매우 유용한 처리방안이라고 할 수 있다.

적 요

제지슬러지의 메탄발효 효율을 높이기 위하여, 본 연구에서는 중온(35℃)과 고온(60℃) 메탄발효를 실시하였으며, 발효 촉진제로 기질(ethyl acetate), F_{430}의 구성성분(nickel), 생육인자 및 환원제(sulfur)등의 화합물을 첨가한 후 메탄 생성 효율을 비교 조사하였다.

1 제지슬러지를 단순히 60℃로 가열해 주어도 섬유소가 분해됨을 간접적으로 확인하였으며, pH를 교정하기 위한 NaOH처리로 그 효과가 더 큰 것으로 나타났다.

2. 중온(35℃) 메탄발효 가스중 40%의 메탄함량을 나타낸 처리구는 nickel trioxide(5일), nickel sulfate(10일), nickel acetate(15일) 순 이었다.

3. 중온에서의 메탄생성 효율은 대조구(0.62%), ethyl acetate(0.21%), nickel acetate(2.14%), nickel sulfate(3.02%), nickel trioxide(3.34%)로 대조구에 비하여 최고 5.4배 까지 증가하였으며, nickel화합물에서는 acetate< sulfate< trioxide의 순으로 메탄발효를 촉진하였다.

4. 고온 메탄발효 가스중 40%의 메탄함량을 나타낸 처리구는 nickel trioxide(3일), 혼합(5일), sodium sulfide(6일), 대조구(10일)의 순이었다.

5. 고온에서의 메탄생성 효율은 대조구(9.6%), ethyl acetate(4.8%), sodium sulfide(16.5%), nickel trioxide(19.8%), 혼합(31.9%)처리구 순으로 대조구에 비하여 최고 3.32 배의 보다 높은 효율을 보여 주었으며, 중온 보다는 약 10배의 높은 효율을 나타내었다.

6. 중온과 고온 메탄발효후 pH는 메탄발효가 잘 진행된 발효조는 7.0(60℃, 혼합처리구) 이었으나, 진행되지 못한 발효조(35℃, ethyl acetate)에서는 5.4 로 나타났다.

7. 메탄발효폐액의 특성은 메탄발효가 잘 진행된 폐액의 COD 값이 컸으며, 전질소 함량은 낮았고, pH는 중성을 유지하였다.

참 고 문 헌

1. Aspitarte, T.R (1973). Pulp and paper mill sludge disposal and crop production, Tappi,

56(10): 140-144.
2. Fujimura, E.(1980). Energy recovery by methane fermentation of pulp mill waste water and sludge, Pulp & Paper Tech. Times, 240(10): 1-11
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Norihiro N., Shinko K., Akio M. and Yoshimasa T.(1991). Growth of thermophilic methanogen KN-15 on H_2-CO_2 under batch and continuous conditions, J. Fer. Bioeng., 72(4): 280-284.
7. Palz, W, Chartier, P. and Hall, D.O.(1980). Energy from biomass, Applied Science,p 330-342, London.
8. Stafford, D.A., Hugdes, D.E. and Wentworth, R.L.(1981). Anaerobic digestion, Elservier, p 22-70, Oxford.
9. 김문규(1989). 산업폐기물 활용에 관한 연구, 과학기술처
10. 김학성, 강호(1992). 유기성폐기물의 자원화 기술, 한국과학기술원, I60-II41.
11. 권진욱, 박은희(1992) 유기성 산업폐기물의 고온속성 퇴비화 및 그 효과에 관하여, 전국 대학생학술연구발표대회 논문집, 한국학술진흥재단, 28-37.
12. 농촌진흥청(1989). 토양화학분석법.
13. 윤세영, 임선욱(1981) 산업폐기물의 분해특성에 관한 연구, 농촌진흥청 농업기술연구소보고, 22: 575-584.
14. 이규승, 최종우, 송재영, 김문규(1991). 제지슬러지 시용토양의 성질변화, 충남대학교 농업과학연구보고, 18(1): 74-79.
15. 이규승, 최종우, 조정례, 김문규(1992). 제지슬러지 시용토양중의 유해성분에 관하여, 충남대학교 농업과학연구보고, 18(2): 194-200.
16. 임재현, 박영대, 주영희(1986). 농산부산물의 혐기분해에 의한 메탄가스 발생에 관한 연구, 농촌진흥청 농시논문집, 28(1): 147-151.
17. 정갑영, 신제성, 박영선, 한기학(1981). 산업폐기물의 비료화에 관한 연구, 한국토양비료학회지, 14: 83-87.
18. 정광용(1991). 농축산 폐기물 처리를 위한 저온내성 메탄 생성균의 특성에 관한 연구, 충북대학교 박사학위 논문집.
19. 정광용,주영희,김재정(1989). 볏짚의 혐기분해에 관여하는 섬유소 분해균과 메탄균상 및 분해생성물에 관한 연구, 한국토양비료학회지, 22(4): 323-328.
20. 최종우, 조정례, 이규승, 김문규(1992). 제지슬러지의 논토양 시용효과, 충남대학교 농업과학연구보고, 19(2): 187-193.
21. 허종수, 김광석, 하호성(1988). 제지슬러지 시용이 논토양의 화학성과 수도생육에 미치는 영향, 한국환경농학회지, 7: 26-33.
22. 환경청(1992). 공해공정시험법.
23. 丨木勝可(1995). 우사폐수 혐기 첨가처리에 의한 산성 광산폐수의 정화, 환경산업, 12(61): 38-40.