

식중슬러지 종류에 따른 이산화탄소 이용 바이오메탄 생산 비교

김태훈^a, 임병서^b, 이승주^c, 윤광수^d, 안병규^a, 미치드마^a, 윤여명^{e†}

Evaluation of different types of mixed microbial culture for biomethanation of CO₂

Tae-Hoon Kim^a, Byung-Seo Lim^b, Sung-Ju Yi^c, Gwang-Sue Yun^d, Byung-Kyu Ahn^a, Michidmaa Enkhtsog^a, Yeo-Myeong Yun^{e†}

(Received: Feb. 27, 2020 / Revised: Mar. 16, 2020 / Accepted: Mar. 16, 2020)

ABSTRACT: The aims of this study were to compare the biomethanation of CO₂ through specific methanogenic activity (SMA) test which was inoculated with four different types of mixed microbial culture obtained from full-scale anaerobic digestion (AD) plants. The experimental results showed that CH₄ conversion was the highest in the samples inoculated by seed sludge taken from ADs of food waste and brewery; under this condition, the produced biomethane contains 89.3-91.9% of CH₄. Meanwhile, the lowest level was obtained in the sample from sewage sludge. The measured ratio of CH₄ production rate to CO₂ consumption rate in all reactors was higher than the theoretical value (1) in the middle of the period and soon dropped to 0.7-0.8. It might be due to changed metabolic pathways in the reactor by the degradation of residual organic matter and the increased activity of homoacetogenic bacteria.

Keywords: Biomethanation, CO₂, Hydrogenotrophic methanogenesis, Seed sludge, Specific methanogenic activity test

초록: 본 연구는 초기 식중슬러지 종류별 CO₂의 생물학적 바이오메탄 생산 적용 가능성을 비교를 위해 국내 혐기성 소화조로부터 획득한 식중미생물을 종류에 따라 Specific methanogenic activity (SMA) test를 수행한 결과이다. 36일간의 실험 결과 CH₄ yield는 2,434-2,051mL CH₄/g COD의 범위를 얻었고 생산된 가스 내 CH₄ 분압은 맥주공장과 음식물류 폐기물 식중슬러지에서 가장 높은 89.3-91.9% CH₄ 분포를 보인 반면 하수슬러지 식중슬러지로부터 가장 낮은 효율을 나타냈다. 반응조의 CH₄ production rate/CO₂ consumption rate 비교를 통해 CH₄ 전환 속도 및 CO₂ 소비율의 간접적 물질 수지 비교가 가능했으며 SMA test 실험 기간 중 반응조 내 아세트산의 농도의 검출이 확인되었다. 이는 식중슬러지 내부의 잔류 유기물들의 분해, 식중미생물의 사멸 및 이들의 분해, Homoacetogenic bacteria의 활성화에 의해 반응조 내 Metabolic pathway가 부분적으로 Hydrogenotrophic methanogenesis 단계에서 Acetoclastic methanogenesis로의 변환됨에 따른 결과로 사료된다.

주제어: 바이오메탄, 식중슬러지, Specific methanogenic activity test, 이산화탄소, Hydrogenotrophic memthanogenesis

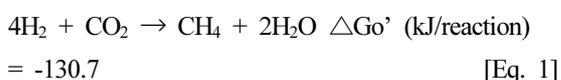
^a 충북대학교 환경공학과 석사과정(MS student, Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University, Korea)
^b 한국환경공단 환경전문심사원 과장(Manager, Environmental Review and Evaluation Institute, Korea Environment Corporation, Korea)
^c 상명대학교 건설·환경·의생명공학과 박사과정(Ph.D student, Department of Civil, Environmental and Biomedical Engineering, Korea)
^d 충북대학교 환경공학과 박사과정(Ph.D student, Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University, Korea)
^e 충북대학교 환경공학과 조교수(Assistant professor, Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University, Korea)

† Corresponding author(e-mail: ymyun@chungbuk.ac.kr)

1. 서론

혐기성소화 공정은 유기성 폐자원의 감량과 동시에 에너지를 생산할 수 있는 기술로 전 세계적으로 가장 친환경적인 처리방안으로 인식되고 있다. 혐기성소화를 통해 생산된 바이오가스는 대략 CH₄ 50%, CO₂ 49%와 수분, H₂S 등 1%의 불순물로 구성되며 바이오가스의 이용(도시가스, 수송연료, 전기 등)을 위해서는 정제 및 고품질화(Biogas upgrading) 공정이 필수적이다¹⁾. 그러나 현재까지 저장과 공급 문제로 인해 대부분 탈황 공정을 거쳐 현지에서 발전용 연료로 저급 활용되고 있는 실정이다. 최근에는 수송용 고품질의 바이오가스의 수요가 전 세계적으로 증가하고 있음에 따라 바이오가스 고품질화 기술의 적용 사례가 증가하고 있다²⁾. 국내의 경우 고품질화된 바이오가스의 도시가스 에너지 Grid 공급을 통해 고급 활용을 할 수 있는 유리한 조건임에 따라 혐기성소화 공정 내 바이오가스 고품질화 기술의 적용에 대한 관심이 더욱 증대되고 있는 추세이다³⁾. 바이오가스 고품질화를 위해 현재까지 대부분 물리/화학적 방법을 적용하고 있는 상황이나 이는 바이오가스 생산 비용의 1.5~3배 수준의 비용이 필요하며 메탄 회수 시 1~10%의 손실이 발생함에 따라 경제성 확보를 위해 대체 기술 개발 연구가 요구되고 있는 실정이다^{4,5)}.

한편 온실가스 배출 증가로 인한 기후변화 대응을 위해 온실가스의 대표 물질인 CO₂의 포집 및 저장(CCS, Carbon Capture and Storage) 기술 개발에 주력해왔으나 환경 위해성 문제와 더불어 저장소 탐색 및 사후관리의 어려움으로 인해 CO₂ 자원화 기술의 필요성이 부각되고 있다⁶⁾. 따라서 바이오가스 내 포함된 CO₂의 생물학적 에너지화를 통한 온실가스 저감과 동시에 경제적 바이오가스 고품질화를 통한 고품질 바이오메탄(Biomethanation) 생산기술에 대한 경쟁력 확보를 위한 연구가 필요하다. 혐기성소화 공정에서 Hydrogenotrophic methanogens 그룹은 CO₂ 및 H₂를 이용하여 CH₄로 전환이 가능하다¹⁾ (Eq. 1).



하지만 이 메탄 생성 공정에는 몇 가지 기술적인 제한사항이 존재하는데 가장 큰 문제는 수소를 이용한 메탄 생성 균이 느리게 자라기 때문에 초기 Hydrogenotrophic methanogens 농축 시간 단축이 매우 중요하다⁷⁾. Yun et al. (2017)은 Hydrogenotrophic methanogens 농축 시간 단축을 위해 40일 동안의 반응조의 교반 방식, 고온/중온 반응을 비교 연구를 수행했다¹⁾. 또한, 가스 재순환 방식을 적용하여 H₂와 액체 사이의 물질 전달을 증가시킬 수 있는 효과를 얻었다. 그 외 초기 식종 슬러지 내 Hydrogenotrophic methanogens의 활성도 차이에 따라 CO₂의 생물학적 에너지화 및 바이오가스 고품질화를 위한 초기 Start-up 시간에 영향을 줄 것으로 판단했으나 아직까지 식종슬러지의 종류에 따른 Hydrogenotrophic methanogenesis 파악 연구가 수행되지 않았다.

따라서 본 연구는 국내 혐기성 소화조로부터 획득한 식종미생물을 종류에 따라 Specific methanogenic activity (SMA) test를 수행하여 각 슬러지의 Hydrogenotrophic methanogenesis를 평가하였고 그 결과로부터 초기 식종슬러지 종류별 CO₂의 생물학적 바이오메탄 생산 및 바이오가스 고품질화 적용 가능성을 비교·분석했다.

2. 실험 및 재료

2.1. 식종슬러지 및 기질 정보

본 실험을 위해 식종 슬러지는 D시 food waste를 기질로 하는 혐기성소화조, D시 sewage sludge를 기질로 하는 하수처리장의 혐기성 소화조, J시 가축분뇨 이용 혐기성소화조, C시 맥주폐수 처리 혐기성소화조에서 각각 샘플링하여 SMA test 수행 이전에 2L의 완전혼합 반응조(Completely Stirred Tank Reactor, CSTR)에 35°C로 온도 유지 하에 2주 동안 기질 투입 없이 운전하였다. C시 맥주폐수처리 식종슬러지는 입상슬러지를 이요했으며 실험에 앞서 믹서기로 분쇄하여 실험에 적용했다. 각 슬러지의 VS, TS, pH, COD는 Table 1과 같다. 기질은 CO₂와 H₂의 비율을 20:80 혼합가스를 주문 제작하여 실험에 적용했으며

Table 1. Characteristics of Four Different Raw Seed Sludge Used in this Study.

Sample	TS (g/L)	VS (g/L)	Alkalinity (g CaCO ₃ /L)	pH
Seed sludge from AD of food waste	21.1	14.3	4.8	7.1
Seed sludge from AD of sewage sludge	11.2	6.9	3.9	7.8
Seed sludge from AD of manure	16.5	10.0	6.5	8.2
Seed sludge from AD of brewery wastewater	13.7	10.3	3.7	7.3

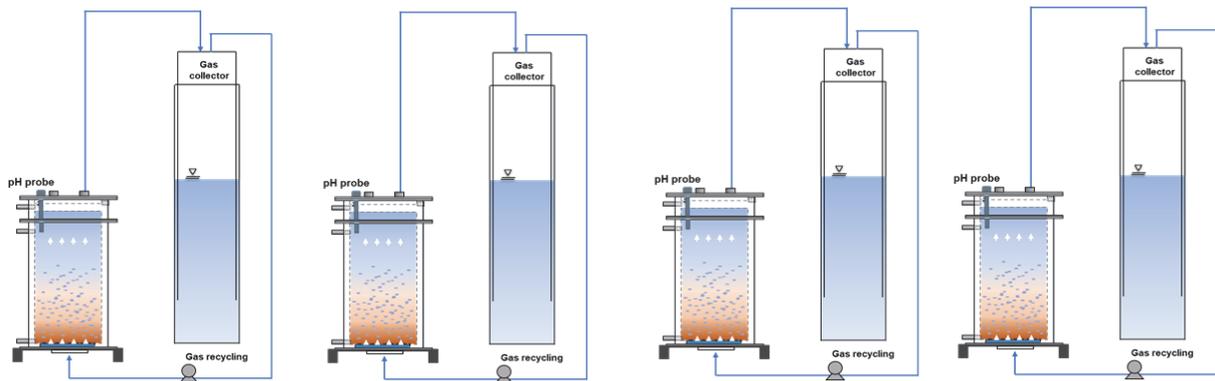


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up used for the biomethanation of CO₂.

BA medium 1.5g COD/L을 주입했다.

2.2. 회분식 반응조 및 SMA test

반응조는 아크릴 형태로 Working volume = 1L, Total volume = 1.3L이고 안쪽 지름은 80 mm, 높이는 250mm로 제작되었으며 본 실험을 위해 총 4 set를 준비했다. 식중슬러지는 2.3g VS/L, pH 7.5로 조절하여 1L 정량화하여 각 반응조에 주입하였으며 N₂가스로 10분간 퍼징 하여 혐기성 상태로 만들었다. 이후 주입 가스는 혼합가스(CO₂:H₂ = 20%:80%)로 하여 17.5L (3.5 L CO₂ + 14L H₂)를 각 가스 포집기에 주입했다. 주입된 혼합가스는 먼저 포집기에 모였다가 하루에 1L/L/d의 속도로 반응조의 아래쪽 유리섬유 필터를 통하여 재순환해주는 방식으로 36일 동안 가동하였다(Fig. 1).

가스 분압과 가스 포집기의 양을 측정하여 누적 CH₄ 생산량은 Modified Gompertz equation [Eq. 2]을 이용해 일일 산정하였다.

$$M(t) = P \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \cdot e}{P}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad [\text{Eq. 2}]$$

where,

$M(t)$: Cumulative CH₄ production (mL)

P : Ultimate CH₄ production (mL)

R_m : CH₄ production rate (mL/day)

λ : Lag-phase time (days)

e : Exponential (1)=2.71828

2.3. 분석 항목

반응조 가동 중 CO₂, H₂, CH₄ 분압 분석을 위해 6ft × 2mm stainless steel column with Porapak Q(80/100 mesh) TCD column를 이용하여 Gow Mac GC (Gas chromatography, series 580, USA)을 통해 분석하였다. 이동상(Carrier gas)은 N₂기체(99.99%)를 이용하였다. TS, VS, COD, pH, alkalinity 분석은 APHA Standard Methods를 적용하여 분석하였으며, 유기산은 시료를 0.45 μm로 Filtering 하여 고형물을 제거하고, UV (210mm) HPLC (Spectra Physics사의 Spectra system P2000)을 통해 분석하였다⁸⁾. 이동상으로 0.005M sulfuric acid를 이용하였고, 유속은 0.6mL/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오메탄 생산

국내 가동 중인 Full-scale 혐기성 소화조로부터 획득한 4개 식종미생물의 SMA test를 36일간 수행했고 그 결과는 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. CH₄ 전환율은 맥주공장, 음식물류 폐기물, 가축분뇨, 하수슬러지 식종슬러지 순으로 나타났다. 특히, 맥주공장 식종슬러지에서 2,434mL CH₄/g COD (0.17mol CH₄/mol H₂)으로 가장 높은 메탄 전환율을 얻었다. 반면, 하수슬러지 식종슬러지로부터 2,051mL CH₄로 가장 낮은 효율을 얻었다. CH₄ 전환율과 같이 CH₄ 생산 속도 및 Lag phase에도 전반적으로 비슷한 결과를 얻었으나 CH₄ 생산속도에서 축산분뇨 식종슬러지가 가장 낮은 161.3mL CH₄/g VS · d을 나타냈으나 Lag

phase는 하수슬러지 식종슬러지가 8.3day로 가장 긴 것으로 나타났다. 각 식종슬러지에 따라 바이오메탄 생산 효율이 다른 이유로 슬러지 내부 미생물의 군집 형태와 Metabolic pathway 변화에 의한 것으로 추측되며 이를 알아보기 위해 추가적 실험을 수행하여 결과는 Chapter 3.3에 서술하였다.

3.2. 가스 분압 변화

SMA test를 통해 주입한 혼합가스로부터 CH₄로의 전환을 보다 자세히 알아보기 위해 가스 분압 모니터링을 수행했다(Fig. 3). 36일 차 기준으로 음식물류 폐기물 식종슬러지로부터 최종 CH₄ 91.9%로 가장 높은 분압의 결과를 얻었으며 맥주공장폐수 식종슬러지 89.3%, 가축분뇨 식종슬러지 85.9%, 하수슬러지 식종슬러지 86.4% 순으로 높은 CH₄ 분압

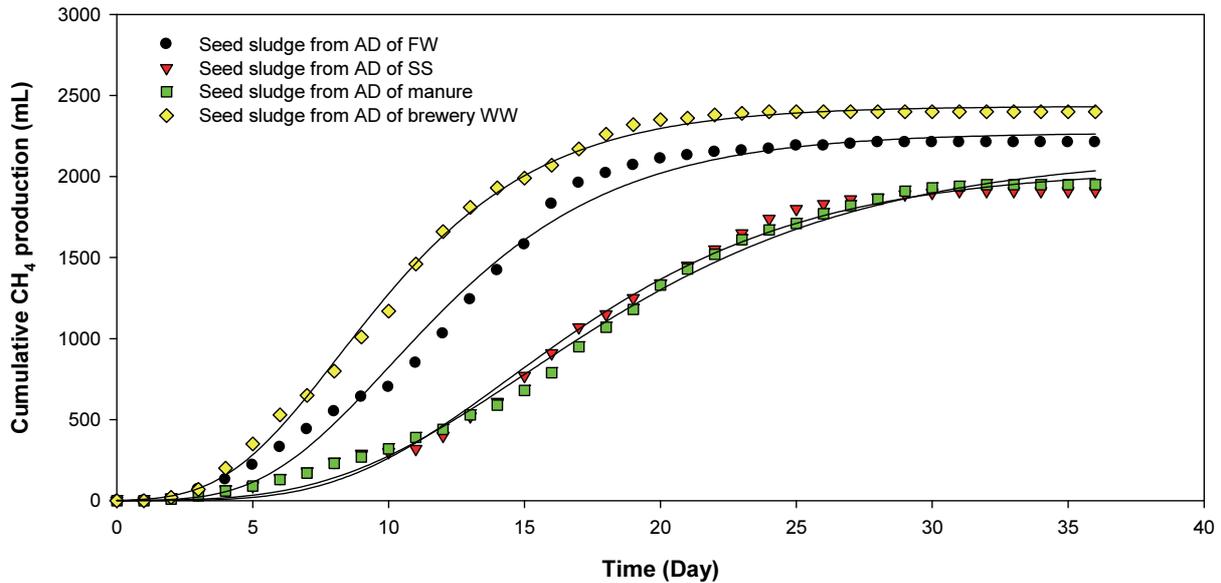


Fig. 2. Cumulative CH₄ production during batch test inoculated with four different seed sludge.

Table 2. Performance of the Batch Test Inoculated with Four Different Seed Sludge.

Sample	CH ₄ yield (mL CH ₄ /g COD)	CH ₄ yield (mol CH ₄ /mol H ₂)	CH ₄ production rate (mL CH ₄ /g VS · d)	Lag phase (Day)
Seed sludge from AD of food waste	2,270	0.16	261.7	5.4
Seed sludge from AD of sewage sludge	2,051	0.15	177.0	8.3
Seed sludge from AD of manure	2,145	0.15	161.3	8.0
Seed sludge from AD of brewery wastewater	2,434	0.17	312.3	4.0

을 나타냈다. 합성가스의 반응 후 잔류 CO₂와 H₂는 3.1%~5.6%와 5.0~9.0% 분포 범위를 보였다. 일별 CO₂ 감소는 CH₄ 분압 변화와 유사한 결과를 나타냈다. 음식물류 폐기물 식중슬러지의 경우 10일 차 14.2%, 20일 차 6.1%, 36일 차 3.1%으로 가장 빠른 저감 속도를 보였다. 맥주공장폐수 식중슬러지의 경우 10일 차 12.7%, 20일 차 4.3%, 36일 차 3.7%의 CO₂ 분압의 감소를 보였다. 반면 하수슬러지 및 가축분뇨 식중슬러지의 경우 상대적으로 낮은 CO₂ 분압 감소 속도를 보였다. 특히, 가축분뇨 식중 슬러지의 경우 10일 차 18.3%, 20일 차 10.8%, 36일 차 5.1%으로 나타났다.

CH₄ production rate/CO₂ consumption rate은 Eq. 1

을 근거하여 이론적으로 1이라는 가정하에 본 연구 결과를 비교 분석했으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. 반응 가장 초기(Day 2~4) 전체 반응조의 CH₄ production rate/CO₂ consumption rate가 이론적 수치인 1보다 낮게 측정된 이유는 발생된 CH₄가 반응조 내 용존되어 기체 내부 CH₄ 함량이 실제 값보다 적게 측정됨에 따라 CO₂ consumption rate와 비교하여 상대적으로 CH₄ production rate가 낮았던 것으로 판단된다. Day 6일 이후 일시적으로 CH₄ production rate /CO₂ consumption rate 증가되었는데 특히 하수슬러지와 음식물류 폐기물 식중슬러지 샘플에서는 일시적으로 3.2와 2.7의 수치가 나타났으며 이는 식중슬러지 내부 잔류 유기물의 메탄 생산에 의해 기인되었을

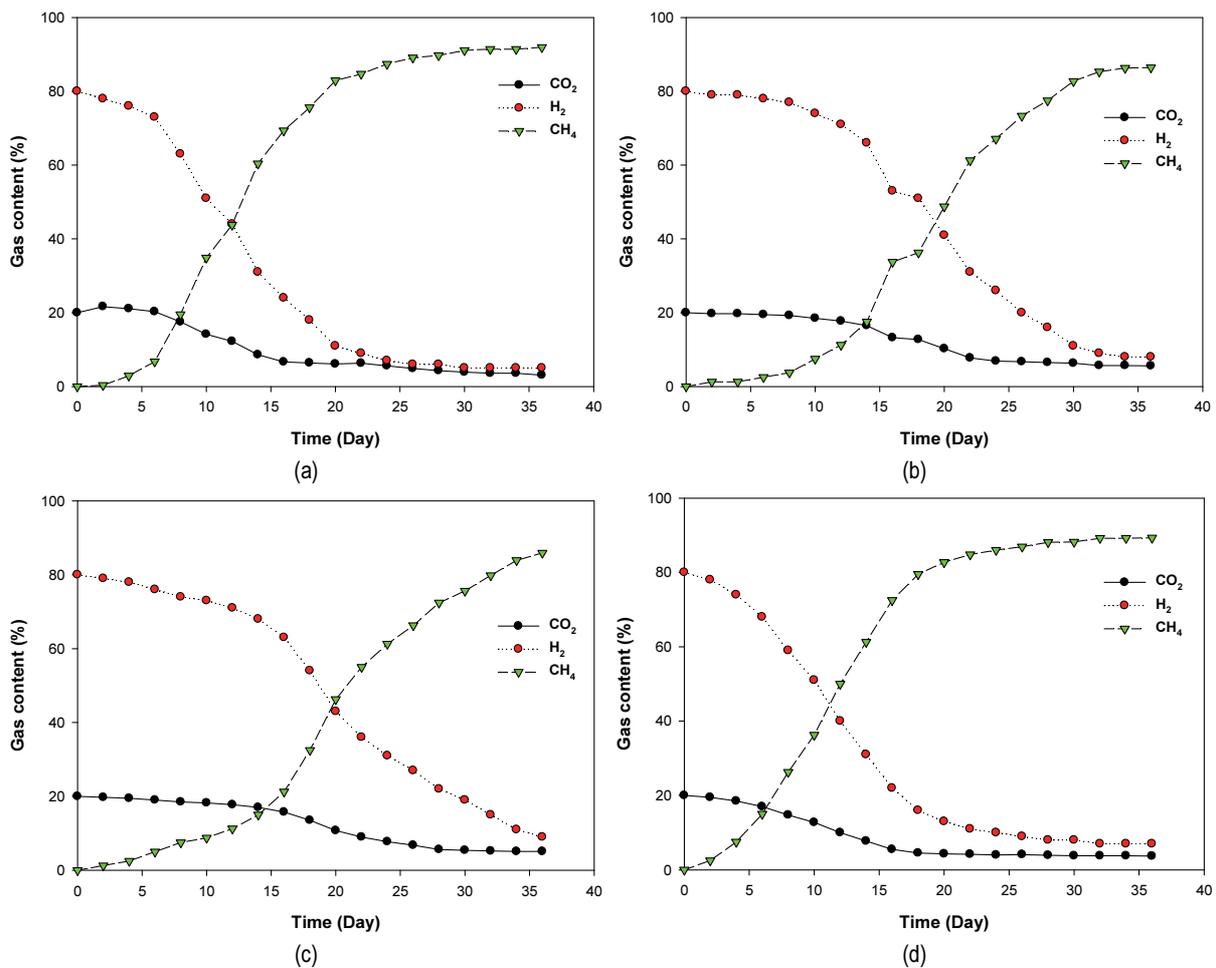


Fig. 3. Profiles of CO₂, H₂, and CH₄ contents during batch test inoculated with (a) seed sludge from AD of food waste, (b) seed sludge from AD of sewage sludge, (c) seed sludge from AD of manure, and (d) seed sludge from AD of brewery wastewater.

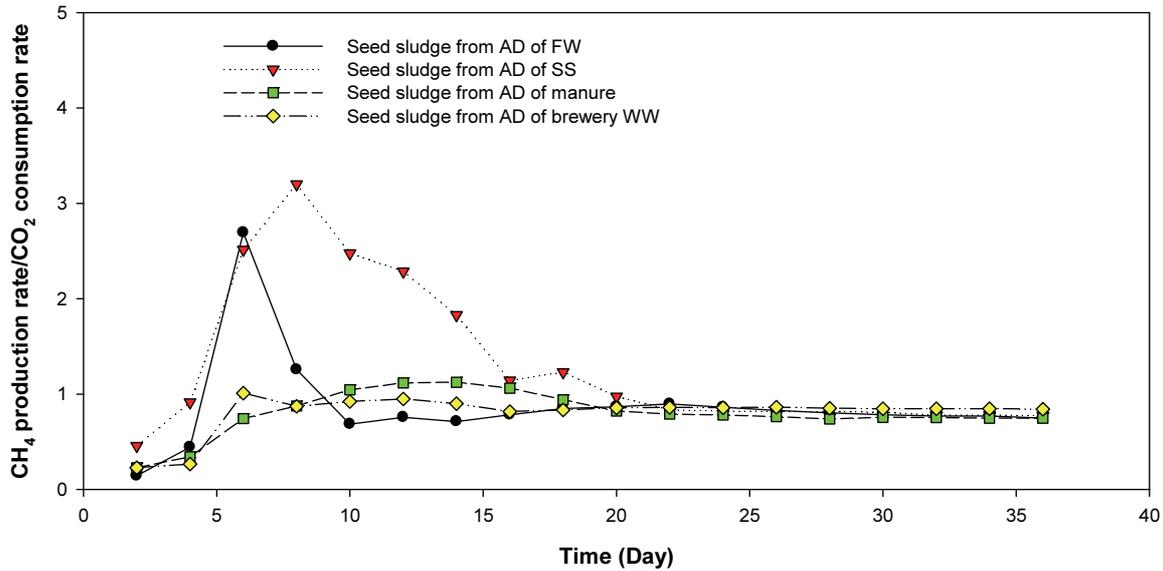


Fig. 4. Variations of biomethanation yield (CH_4 production rate/ CO_2 consumption rate) during batch test inoculated with seed sludge from AD of food waste, sewage sludge, manure, and brewery wastewater.

것으로 판단된다. 이후 전반적으로 1.0 이하 분포를 보였고 36일 지점에서 0.7~0.8 수준으로 안정화된 것으로 나타났다.

3.3. 아세트산 농도 변화

SMA test 실험 기간 중 Metabolic pathway의 확인을 위해 반응조 내 유기산 분석을 수행했으며 그 결과 아세트산의 농도의 검출이 확인되었다(Table 3). 전반적으로 반응 초기(Day 5)에는 약 10~60mg COD/L 수준이었으나 반응 중반(Day 15~20)에는 56~290mg COD/L 수준으로 증가되었고 이후 Day 35에는 17~55mg COD/L 수준으로 감소되었다. 특히 하수슬러지와 가축분뇨 식중슬러지 샘플에서 아세트산의 증가가 상대적으로 높았고 맥주공장폐수 식중슬러지는 10~75mg COD/L 수준으로 가장 낮은 농도 분포 범위를 보였다. 본 연구에서는 합성가스(CO_2+H_2) 주입을 통해 Hydrogenotrophic methanogenesis의 활성화 및 CO_2 의 생물학적 바이오메탄 생산을 유도했음에도 불구하고 아세트산의 검출의 결과는 다음과 같은 이유에 의한 것으로 판단된다(Table 4). 첫째, 식중슬러지 내부의 잔류 유기물들의 분해에 의한 발생이다. 식중슬러지 내부 잔류 유기물들의 분해에 의한 아세트산 발생을 최소화하기 위해 본 연구 실험 전 2주

간 기질 주입 없이 운전과정을 거쳤으나 여전히 식중슬러지 내에 남아 있는 잔류유기물에 의한 영향이 발생했을 가능성은 여전히 남아 있다¹⁾. 본 실험에서는 CO_2+H_2 가스를 미주입한 대조군 실험을 수행하지 않아 발생 아세트산의 원인을 정확히 밝혀 내기는 어렵지만 합성가스 주입을 통한 반응조의 장기적 운전을 통해 잔류유기물에 의한 아세트산 발생 문제가 해결할 수 있을 것으로 사료된다. 둘째, 식중미생물의 사멸 및 이들의 가수분해 및 산생성 단계에 의한 발생 가능성이 있는 것으로 판단된다. 식중미생물의 사멸에 의한 아세트산의 생성은 본 연구 결과로는 해결할 수 없지만 추후 추가 실험을 통해 물질수지 결과로 산정이 가능할 것으로 사료된다. 마지막으로 본 실험에서 Homoacetogenic bacteria의 활성화에 의해 기인되었을 가능성이 있다고 판단된다^{1,9)}. Table 4와 같이 Homoacetogenic bacteria는 기질로 주입한 합성가스(H_2 와 CO_2)를 아세트산으로 전환하는 미생물로 혐기성소화조 내에서 H_2 의 부분 압력이 높아질 때 활성이 증가되어 아세트산의 생산이 일어나고 이에 따라 반응조 내 Metabolic pathway가 부분적으로 Hydrogenotrophic methanogenesis 단계에서 Acetoclastic methanogenesis로의 변환되는 연결 역할을 하는 것으로 보고되고 있다¹⁰⁾. Acetoclastic

Table 3. Acetic Acid Concentration During Batch Test Inoculated with Four Different Seed Sludge.

Sample	Acetic acid concentration (mg COD/L)						
	Day 5	Day 10	Day 15	Day 20	Day 15	Day 30	Day 35
Seed sludge from AD of food waste	60	70	106	135	105	60	55
Seed sludge from AD of sewage sludge	10	45	230	180	110	63	17
Seed sludge from AD of manure	15	108	240	290	198	77	45
Seed sludge from AD of brewery wastewater	10	30	68	56	75	55	45

Table 4. Gibbs Free Energies of Possible Microbial Reactions in Biomethanation of CO₂.

Pathway	Reaction	$\Delta G_o'(KJ)$
Acetoclastic methanogenesis	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31.2
Hydrogenotrophic methanogenesis	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-246.2
Homoacetogenesis	$2HCO_3^- + 4H_2 \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	-215.1

methanogenesis은 아세트산을 이용하여 CH₄로 최종 전환시키는 과정이며 일반적으로 혐기성소화 공정에서 주된 CH₄ 생산 pathway로 알려져 있다¹¹⁾. 결과적으로 아세트산의 농도 검출의 결과는 위 세 가지 가능성에 의한 반응조 내부 Acetoclastic methanogenesis의 활성이 있었음을 간접적으로 나타낸다.

4. 결론

식중미생물을 종류에 따라 36일간 SMA test를 수행하여 각 슬러지의 Hydrogenotrophic methanogenesis를 평가하였고 그 결과로부터 초기 식중슬러지 종류별 CO₂의 생물학적 바이오메탄 생산 및 바이오가스 고품질화 가능성 검토에 대한 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1). CH₄ 전환율은 맥주공장 식중슬러지에서 가장 높은 메탄 전환율을 얻었다. 반면, 하수슬러지 식중슬러지로부터 가장 낮은 효율을 나타냈다.
- 2). CH₄ 전환속도를 보다 자세히 알아보기 위해 가스 분압 모니터링을 수행한 결과 음식물류 폐기물 식중슬러지의 경우 가장 빠른 저감 속도를 보였다. 반면 하수슬러지 및 가축분뇨 식중슬러지의 경우 상대적으로 낮은 CO₂ 분압 감소 속도를 보였다.

3). 전체 반응조의 CH₄ production rate/CO₂ consumption rate 비교를 통해 CH₄전환 속도 및 CO₂소비율의 간접적 물질 수지 비교가 가능했으며 Day 6일 이후 일시적으로 CH₄ production rate/CO₂ consumption rate 증가한 이후 반응 중반부터 반응 종료까지 0.7~0.8 수준으로 안정화된 것으로 나타났다.

4). SMA test 실험 기간 중 반응조 내 아세트산의 농도의 검출이 확인되었으며 이는 식중슬러지 내부의 잔류 유기물들의 분해, 식중미생물의 사멸 및 이들의 분해, Homoacetogenic bacteria의 활성에 의해 반응조 내 Metabolic pathway가 부분적으로 Hydrogenotrophic methanogenesis 단계에서 Acetoclastic methanogenesis로의 변환됨에 따른 결과로 판단된다.

사 사

이 논문은 2018학년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2018).

References

1. Yun, Y. M., Sung, S., Shin, H. S., Han, J. I., Kim, H. W. and Kim, D. H., "Producing desulfurized biogas through removal of sulfate in the first-stage of a two-stage anaerobic digestion", *Biotechnol. Bioeng.*, 114(5), pp. 970~979. (2017).
2. Yun, Y. M., Sung, S., Kang, S., Kim, M. S. and Kim, D. H., "Enrichment of hydrogenotrophic methanogens by means of gas recycle and its application in biogas upgrading", *Energy*, 135, pp. 294~302. (2017).
3. Lee, H., Ko, S. W., Lee, I. D., Jung, I. H. and Ko, J. W., "Development of Biogas Purification System for City Gas Supply", *J. Korean Inst. Gas*, 23(2), pp. 61~67. (2019).
4. Ferella, F., Cucchiella, F., D'Adamo, I. and Gallucci, K., "A techno-economic assessment of biogas upgrading in a developed market", *J. Clean. Prod.*, 210, pp. 945~957. (2019).
5. Meier, L., Martínez, C., Vilchez, C., Bernard, O. and Jeison, D., "Evaluation of the feasibility of photosynthetic biogas upgrading: Simulation of a large-scale system", *Energy*, 189, p. 116313. (2019).
6. Wiesberg, I. L., Brigagão, G. V., Ofélia de Queiroz, F. A. and de Medeiros, J. L., "Carbon dioxide management via exergy-based sustainability assessment: Carbon Capture and Storage versus conversion to methanol", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 112, pp. 720~732. (2019).
7. Luo, G. and Angelidaki, I., "Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture", *Biotechnol. Bioeng.*, 109(11), pp. 2729~2736. (2012).
8. APHA, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., USA American Public Health Association. Washington, DC, USA.
9. Kougias, P. G., Treu, L., Benavente, D. P., Boe, K., Campanaro, S. and Angelidaki, I., "Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems", *Bioresource Technol.*, 225, pp. 429~437. (2017).
10. Demirel, B. and Scherer, P., "The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review", *Rev. Environ. Sci. Bio.*, 7(2), pp. 173~190. (2008).
11. Yun, Y. M., Kim, M., Kim, H., Kim, D. H., Kwon, E. E. and Kang, S., "Increased biodegradability of low-grade coal wastewater in anaerobic membrane bioreactor by adding yeast wastes", *J. Environ. Manage.*, 234, pp. 36~43. (2019).