

탈황슬러지 및 생슬러지를 이용한 혐기성 병합소화 특성평가

구슬기^a, 정우진^b, 장순웅^c, 박명수^{a†}

Characteristic evaluation of anaerobic co-digestion using desulfurization sludge and primary sludge

Seulki Koo^a, Woojin Chung^b, Soonwoong Chang^c, Myoungsoo Park^{a†}

(Received: Nov. 13, 2023 / Revised: Dec. 16, 2023 / Accepted: Dec. 16, 2023)

ABSTRACT: In this study, anaerobic co-digestion was carried out using desulfurization sludge and sewage sludge (primary sludge) to evaluate the effects of sulfur compounds in anaerobic digestion. The experiment was carried out in the form of a batch test using 500 mL duran bottle, and the mixing ratio of the feedstock was selected based on the ratio of COD/SO₄. As a result of the experiment, it was confirmed that the amount of biogas generated and the yield decreased at the mixing ratio of COD/SO₄ 20 or less. In particular, below COD/SO₄ 10, it was lower than seed (283.5 mL) which was set without feedstock to correct biogas generated by itself from seed sludge. Methane yield tended to decrease from a ratio of COD/SO₄ 20 or less to 0.135 m³/kg VS compared to 0.396 m³/kg VS of COD/SO₄ 50. In addition, compared to 0.0097 m³/kg VS of hydrogen sulfide yield from COD/SO₄ 50, the ratio of COD/SO₄ 20 increased sharply to 0.0223 m³/kg VS, and in particular, the highest result was 0.0855 m³/kg VS in COD/SO₄ 10. Based on these results, it is judged that the effect of sulfide in anaerobic digestion can have an adverse effect if the COD/SO₄ ratio decreases to less than 20.

Keywords: Anaerobic digestion, Desulfurization sludge, Co-digestion, Sulfur inhibition, H₂S yield

초 록: 본 연구에서는 혐기성소화에서 황화합물의 영향을 평가하기 위하여 탈황 슬러지 및 하수슬러지(생슬러지)를 이용한 병합소화를 진행하였다. 실험은 500 mL duran bottle을 이용한 batch test의 형태로 수행되었으며, 원료의 혼합 비율은 COD/SO₄의 비율을 기준으로 선정하였다. 실험 결과, COD/SO₄ 20 이하의 혼합 비율에서 바이오가스 발생량 및 수율의 감소가 확인되었다. 특히 COD/SO₄ 10 이하에서는 식종슬러지에서 자체적으로 발생하는 바이오가스를 보정하기 위해 원료를 투입하지 않은 seed (283.5 mL)보다 낮은 수치를 나타내었다. 메탄 수율의 경우 COD/SO₄ 50의 0.396 m³ CH₄/kg VS에 비해 COD/SO₄ 20에서 0.135 m³ CH₄/kg VS로 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 반면, 황화수소의 수율은 COD/SO₄ 50의 0.0097 m³ H₂S/kg VS에 비해 COD/SO₄ 20의 비율에서 0.0223 m³ H₂S/kg VS로 급격하게 증가하였으며, 특히 COD/SO₄ 10에서 0.0855 m³ H₂S/kg VS로 가장 높은 결과를 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로, 혐기성소화에 있어 황화합물의 영향은 COD/SO₄ 비율이 20 이하로 감소할 경우, 악영향을 줄 수 있는 것으로 판단된다.

주제어: 혐기성소화, 탈황슬러지, 병합소화, 황화물 저해, H₂S 수율

^a 엔텍스(주) 기업부설연구소 연구원(Researcher, R&D Center, Entecs Co., Ltd.)

^b 경기대학교 사회에너지시스템공학과 조교수(Assistant Professor, Department of Civil & Energy System Engineering, Kyonggi University)

^c 경기대학교 사회에너지시스템공학과 교수 (Professor, Department of Civil & Energy System Engineering, Kyonggi University)

† Corresponding author(e-mail: entecs@hanmail.net)

1. 서론

국내에서는 2006년 유기성폐기물의 침출수 및 악취 등의 문제로 육상 직매립이 금지되었으며, 런던 협약에 따라 하수슬러지와 가축분뇨 음폐수 및 분뇨 등의 해양투기가 전면 금지됨에 따라, 고농도의 유기성 폐기물의 육상처리가 필요한 실정이다¹⁾. 혐기성소화 공정은 생분해 가능한 유기성 폐기물을 감량시키는 동시에 메탄을 함유한 바이오가스를 생산하는 효과적인 공정으로 알려져 있다. 또한 반응조에서의 긴 체류시간을 통해 폐기물 내의 병원균을 저감할 수 있어 환경 및 위생적으로 안전한 기술이며, 산소공급이 불필요하고 비교적 단순한 공정으로 호기성 처리에 비해 경제적으로도 유용한 공정으로 알려져 있다²⁾. 혐기성소화는 혐기성 미생물을 이용하는 생물학적 공정으로, 산생성균, 메탄생성균, 수소이용균 등 다양한 미생물의 상호작용을 바탕으로 한 대사작용으로 알려져 있으며, 효과적이고 안정적인 처리를 위해서는 이러한 미생물군집간의 적절한 상호균형이 유지되어야 한다³⁾.

그러나 혐기성소화에서 가장 중요한 메탄을 생산하는 메탄생성균은 다른 미생물군중에 비해 성장속도가 느릴 뿐만 아니라 온도, pH 등 운영 조건 변동에 민감하며, 저해 및 독성물질의 유입에도 매우 취약한 것으로 알려져 있다⁴⁾. 특히 독성물질에 의한 메탄생성균의 사멸은 혐기성소화 운영 실패의 주된 원인 중 하나로 인식되고 있다⁵⁾. 이러한 주요 독성물질로는 암모니아성 질소(NH_4^+ , NH_3 등), 황화물(SO_4^{2-} 등), 경금속(Na, K, Mg, Al 등) 및 중금속(Kr, Fe, Co, Cu, Zn, Ni 등) 등이 제시되고 있다⁶⁾.

황산염은 주로 발효, 식용유, 종이펄프, 식품 및 음료 등의 제조산업에서 발생하며 최대 40 g/L의 농도까지 함유하고 있는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 황산염은 독성 작용을 통해 메탄생성균의 활성을 억제하고, 반대로 경쟁관계에 놓인 황산염환원균의 활성을 증대시켜 바이오가스 내의 메탄 함량을 감소시키며 황화수소(H_2S)의 함량을 증가시킨다⁸⁾. 이렇게 발생된 황화수소 가스는 악취를 유발하고 바이오가스의 활용을 저해하여 운영 실패로 이어지는 원인으로 지목되고 있으며, 생물에게 독성을 나타내고 배관 등의

부식을 일으켜 시설 자체에 피해를 주는 경우도 발생한다⁹⁾. 또한, 탈황슬러지는 일반적인 폐수에 비해 발생량은 적으나, 높은 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand, COD)을 가진 것으로 알려져 있으나, 이러한 COD의 주성분은 대부분 유기물이 아닌, 질소(N)와 황(S)이 결합된 난분해성 N-S COD, 디티온산 이온($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$)에 의한 COD, CaCO_3 -COD 등으로 이루어져 있다¹⁰⁾. 이 중 특히 N-S COD는 다른 COD 유발물질에 비해 상당히 안정적이고 쉽게 분해되지 않는 난분해성 물질로 알려져 있어, 탈황슬러지 처리에 큰 어려움으로 지적되고 있다¹¹⁾.

황산염을 포함하는 원료는 메탄생성균의 성장을 억제하는 악영향을 주는 한편, 황산염환원균의 높은 휘발성 지방산 분해율을 통해 COD 제거율에 큰 기여를 할 수 있는 것으로 기대되고 있다¹²⁾. 특히 Aijie Wang 등¹³⁾의 연구 결과에 따르면, 산생성 황산염환원균을 이용한 환원 반응기는 일반적인 산생성 반응기보다 COD 제거 능력이 더 높은 것으로 보고하였다. 따라서, 적절한 황산염환원균의 이용은 혐기성소화 공정에서 더 높은 COD 제거율을 얻을 수 있는 방법으로 제시되고 있다. 그러나 아직까지 황화물이 함유된 원료의 혐기성소화 특성에 대한 연구는 매우 미비한 실정이다. 현재까지 연구된 자료는 매우 복잡하고 모순적인 결과도 일부 제시되고 있어 정확한 저해농도에 대한 제시가 미흡한 실정이다¹⁴⁾.

이러한 이유로, 본 연구에서는 탈황슬러지를 이용한 하수슬러지와 병합 혐기성소화 시 원료의 혼합 비율에 따른 혐기성소화 효율 및 특성을 평가하고자 하였다. 혐기성소화 연구는 BMP(Biochemical Methane Potential) test를 통하여 실시하였으며, 탈황슬러지 및 하수슬러지의 혼합 비율은 COD/ SO_4 의 비율로 산정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 실험 재료

본 연구에서는 혐기성소화의 원료로써 인천 S 매

럽지의 탈황설비에서 배출되는 탈황슬러지 및 수원 S 하수처리장에서 배출되는 생슬러지를 선정하였다. 식종을 위한 소화슬러지는 생슬러지와 마찬가지로 수원시 S 하수처리장의 혐기성소화조에서 배출되는 슬러지를 이용하였으며, 황화물 농도의 영향을 확인하기 위하여 COD/SO₄의 비율에 따라 탈황슬러지 및 생슬러지를 혼합하였으며, 혼합 비율은 아래 <Table 1>과 같다. COD/SO₄의 비율을 측정하기 위한 분석은 수질오염공정시험법 중 COD_{Cr} 닫힌환류법(closed reflux method)과 황산이온-이온크로마토그래피법을 이용하여 분석하였다. 원료 주입량을 산정하기 위한 TS 및 VS 분석은 도자기를 이용하여 105°C 건조 및

550°C 소성 후 각 단계별 무게를 측정하여 산출하였다.

2.1.2. 실험 방법

실험은 500 mL duran bottle을 이용한 batch test의 형태로 수행되었다. 혼합된 원료는 각각 2.5 kg VS/m³을 기준으로 투입되었으며, 혐기성 식종슬러지 300 mL를 투입하였다. 식종 슬러지를 투입한 bottle은 N₂ 가스를 이용하여 head space를 purging한 후, 밀봉하여 35±2°C 인큐베이터에 보관하였다. 바이오가스 발생량은 gastight syringe를 이용하여 측정하였으며, 메탄 및 황화수소 등 가스 성분은 GC-TCD (Agilent 7890)를 이용하여 분석하였다. 실험은 총 32일 동안 진행되었으며, bottle에서 가스가 발생하지 않는 시점을 종료점으로 하였다.

Table 1. COD/SO₄ Ratio

COD/SO ₄		Raw sludge	Sulfur sludge
Concentration (mg/L)	COD	15,764	33,780*
	SO ₄	ND	51,330
	Blank (Seed)	0	0
	0 (Control 1)	100	0
	100 (Control 2)	0	100
	50	99.4	0.6
	20	98.5	1.5
	10	97.0	3.0
	2	85.0	15.0
	1	70.0	30.0
	0.3	10.0	90.0

*황슬러지의 COD의 경우, 유기물이 아닌 난분해성 물질로 혼합 비율 측정 시 제외

Table 2. Analytic Condition of GC

Part	Condition	
Detector	TCD	
Column	HP-PLOT/Q	
Carrier gas	He	
Injection	250 μL	
Split ratio	3 : 1	
Temperature	Injector	60°C
	Detector	250°C
	Oven	250°C

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오가스 발생량 및 수율 평가

본 연구에서는 혐기성소화에서의 황화물 농도에 따른 영향을 평가하기 위하여 탈황 슬러지 및 생슬러지의 혼합 비율에 따른 batch test를 수행하였다. Batch test의 바이오가스 발생량 및 수율 평가 결과, COD/SO₄ 0.3에서 누적 바이오가스 발생량 168.0 mL 및 바이오가스 수율 0.224 m³ biogas/kg VS로 가장 낮은 결과를 나타내었으며, 그 이하의 비율에서도 저조한 발생량을 나타내었다(Fig. 1). 특이할 점으로는 10 이하의 혼합 비율에서는 식종슬러지에서 자체적으로 발생하는 바이오가스량을 보정하기 위해 원료를 투입하지 않은 seed (283.5 mL)에 비해 바이오가스 발생량이 매우 저조한 것으로 나타났다. 이는 생슬러지를 혼합하지 않은 탈황슬러지 단일 원료에서도 동일한 결과를 나타내었으며, 바이오가스 발생량 및 수율은 각각 101.5 mL 및 0.135 m³ biogas/kg VS로 확인되었다. 이는 1.5 L pyrex 반응기를 이용한 황산염의 독성 연구를 수행했던 J.A. Siles 등¹⁵⁾의 결과와 유사하게 나타났다. 해당 연구에서는 7일 동안 황산염 농도를 1,700 mg/L로 유지했을 때, 합성 페수(Na+포도당, COD 115.25 ± 0.35 g/L)로만 유지

시키던 blank에 비해 바이오가스 발생량이 12% 감소하였으며, 최종 농도인 1,800 mg/L에 도달했을 때에는 blank의 430 mL Biogas/gCOD보다 감소한 310 mL Biogas/gCOD로 확인되었다고 언급하였다. 이러한 현상은 황산염의 농도가 증가할수록 메탄생성균의 활동성 및 군집수가 감소하는 반면, 황환원균의 비율이 증가함에 따라 발생하는 것으로 보인다. Choi & Rim¹⁶⁾은 COD/SO₄ 비율이 2.7 이상일 때 aceticlastic 메탄 생성균이 우세하고 1.7 미만일 때 황산화환원균이 우세하다고 보고하였다. 또한, Hulshoff Pol 등¹⁷⁾은 혐기성소화의 효율이 저하되는 최소의 COD:SO₄²⁻ 비율은 10:1이라 주장하였으며, 해당 비율 이하에서는 바이오가스 발생량 및 COD 제거효율 저하와 더불어, 바이오가스 내 H₂S 가스의 증가로 인하여 악취와 배관 부식 등의 영향이 있다고 밝혔다. Ajit P. Annachatre 등¹⁸⁾은 당밀을 원료로 사용한 혐기성소

화 실험에서 COD/S ratio 2 이하에서는 황 침전물의 축적과 더불어 원료인 당밀의 생물난분해성 물질의 축적으로 인해 COD 제거율이 약 30% 감소하였으며, 이로 인해 바이오가스 발생량이 감소하였음을 밝혔다. 일별 누적 바이오가스 발생량의 경우, 슬러지 단일원료 및 COD/SO₄ 50에서는 일반적인 바이오가스 발생패턴을 보였으나, 그 이하의 비율에서는 실험 기간 동안 지속적으로 낮은 가스발생량을 나타내었다.

3.2. 메탄 수율 및 황화수소 수율 결과

탈황슬러지 및 생슬러지의 혼합 원료 혐기성소화의 바이오가스 성상 분석 결과, COD/SO₄ 20 이하에서 급격한 변화가 관찰되었다. 특히 바이오가스 성상 중 가장 중요한 메탄 수율의 경우, 생슬러지 단

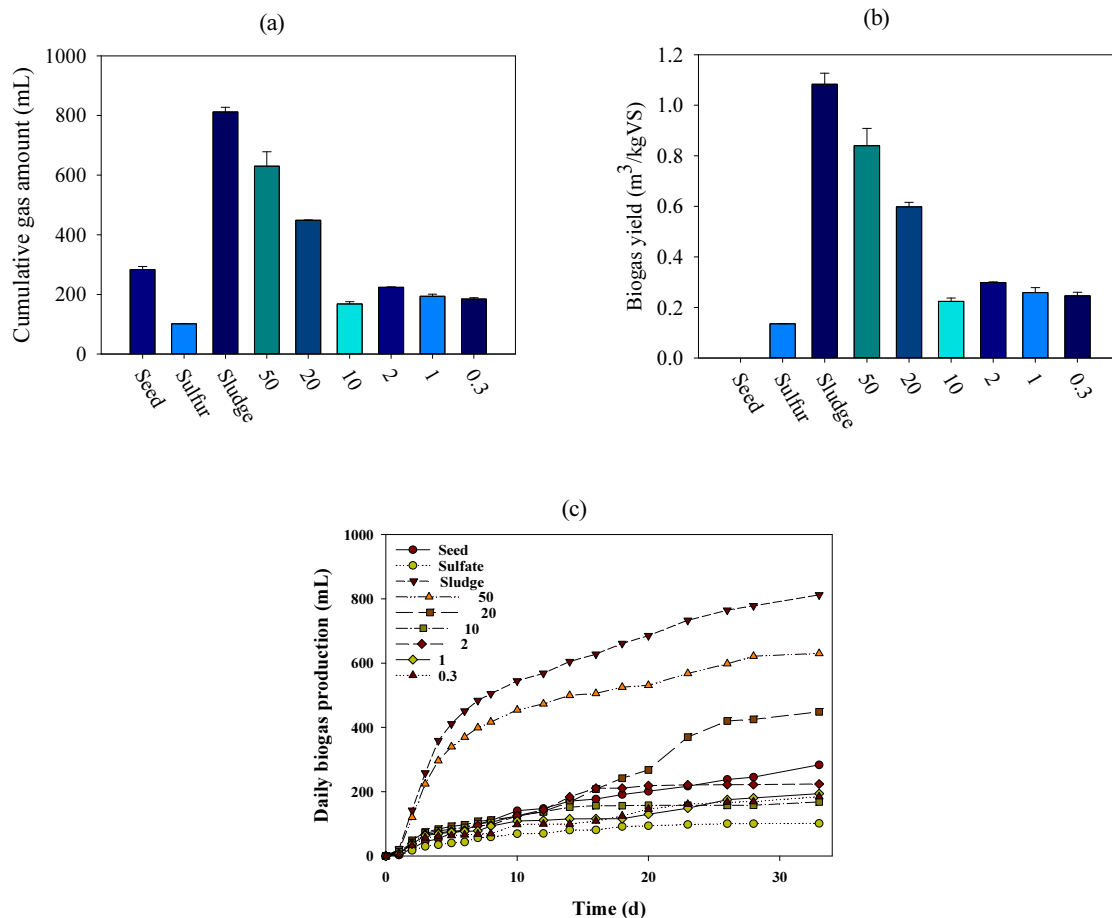


Fig. 1. Result of (a) cumulative biogas amount and (b) biogas yield and (c) daily cumulative biogas.

일원료 및 COD/SO₄ 50에서는 0.487 m³ CH₄/kg VS 및 0.396 m³ CH₄/kg VS으로, 비교적 높은 결과를 보인 반면, COD/SO₄ 20에서는 0.135 m³ CH₄/kg VS로, 생슬러지 단일원료에 비해 약 72% 감소한 결과를 나타내었다(Fig. 2 및 Table 3). 특히 COD/SO₄ 1 및 0.3은 각각 0.012 m³ CH₄/kg VS 및 0.013 m³ CH₄/kg VS으로, 생슬러지 단일원료 대비 약 97% 감소한 경향을 나타내며 SO₄의 비율이 증가할수록 메탄수율이 급격히 감소하는 경향을 보였다.

반면, 황화수소 수율의 경우, COD/SO₄ 20에서 0.0223 m³ H₂S/kg VS으로, 생슬러지 단일원료(0.0005 m³ H₂S/kg VS)보다 약 40배 이상 급증하였으며, COD/SO₄ 10에서 최대 0.855 m³ H₂S/kg VS의 수율을 나타내었다. 그러나 COD/SO₄ 2에서는 황화수소 수율이 점차 감소하여, COD/SO₄ 0.3에서 0.0670 m³ H₂S/kg VS으로 최종 확인되었다. 이러한 현상은 반응을 통해 생성된 황화수소의 영향으로 보인다. 혐기성 반응을 통해 생성된 황화수소 중, 용액에 녹아들 수 있는 free form H₂S는 0.05-0.43 kg S/m³의 농도 범위에서 미생물의 세포막을 투과하며 독성 반응을 일으킬 수 있으며, 이로 인해 공정에 악영향을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 이러한 free form H₂S의 영향은 투입원료의 SO₄²⁻/COD ratio와 연관되어 있으나, 선행연구에 따르면 SO₄²⁻/COD ratio 0.1 이하에서는 큰 영향이 없는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. 발효찌꺼기를 원료로 사용한 혐기성소화 원료에서는 SO₄²⁻/COD ratio가 0.1보다 높은 0.22의 비율에서 0.2 kg S/m³ 이

상의 free form H₂S가 발생하였으며, 이로 인한 혐기성소화에의 악영향이 확인되었다²¹⁾. Tae-Young Jeong 등²²⁾은 waste activated sludge를 이용한 혐기성소화 연구에서 COD/sulfate ratio 11.6에서 메탄생성률이 약 60% 감소했음을 밝혔으며, 투입 기질의 COD 농도가 증가함에 따라 황화수소 발생량 감소 및 메탄생산률 증가를 근거삼아 황환원균의 영향을 감소시키기 위해서는 투입 기질의 COD 농도가 중요한 역할을 할 것이라 주장하였다. 이 외에도 다양한 연구 결과에서 COD/sulfate ratio에 대하여, 1 이상의 ratio에서는 메탄생산균이 우세하며, 반대로 1.5 미만의 ratio에서는 황환원균이 우세한 결과를 보인 것으로 나타났다²³⁻²⁴⁾. 또한, Choi & Rim¹⁶⁾의 연구에 따르면, 1.7-2.7 범위의 COD/sulfate ratio에서 메탄생성균과 황환원균의 경쟁이 가장 활발하였다고 주장하였다. 그러나 Márcia and Eugenio²⁵⁾의 주장에 따르면, 황산

Table 3. Result of CH₄ and H₂S Yield

COD/SO ₄ ratio	CH ₄ yield (m ³ /kg VS)	H ₂ S yield (m ³ /kg VS)
Sulfur	0.170	0.0460
Sludge	0.487	0.0005
50	0.396	0.0097
20	0.135	0.0223
10	0.036	0.0855
2	0.021	0.0826
1	0.012	0.0743
0.3	0.013	0.0670

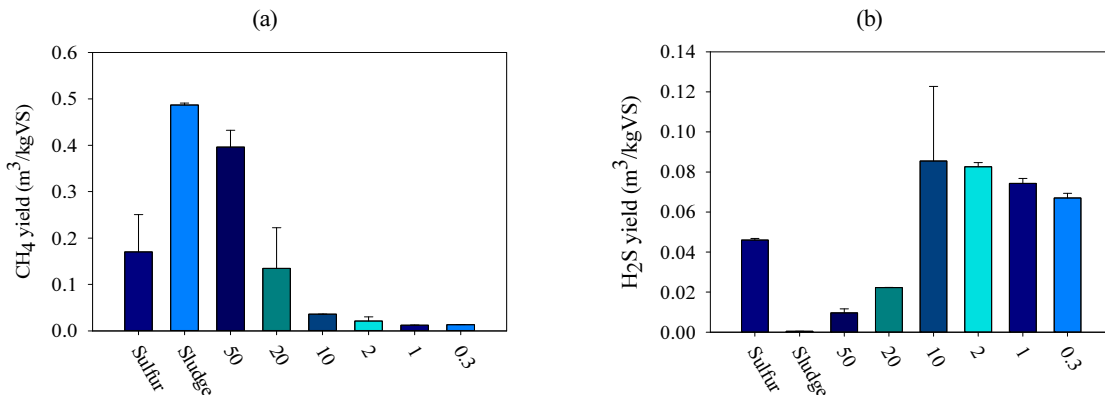


Fig. 2. Result of (a) CH₄ yield and (b) H₂S yield.

염을 함유한 폐수에 미량금속, 미량영양소, 에탄올(탄소원) 등을 전자 공여체로써 혼합한 합성폐수를 주입했을 때보다 에탄올, 아세트산 등 탄소원을 단일로 주입했을 때의 COD 및 황산염 제거효율($\geq 80\%$)을 나타냈으며, 이는 혐기성소화과정 중 황산원균이 전자 공여체로 주로 사용하는 것이 탄소원임을 밝혀내며, COD/sulfate의 비율은 소화효율을 명확하게 결정할 수 있는 신뢰할만한 지표가 아니라 주장하였다. 이처럼 황화물을 함유한 유기성 폐기물의 혐기성소화 특성에 관한 연구는 아직 명확한 기준이 제시되고 있지 않으며, 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 황산염이 포함된 원료를 대상으로 하수슬러지와 병합소화를 통한 가스 발생 특성을 평가하였다. 실험은 BMP test의 형태로 수행되었으며, COD/SO₄의 비율에 따라 황산염의 농도를 0, 50, 20, 10, 2, 1, 및 0.3으로 투입하였다. 실험 결과, COD/SO₄ 10 이하의 비율에서 누적 바이오가스 생산량 및 수율이 감소하는 경향을 나타내었으며, 황산염 농도가 최대인 COD/SO₄ 0.3에서 가장 낮은 결과를 나타내었다(바이오가스 발생량 및 수율 각각 184.8 mL 및 0.247 m³ biogas/kg VS). 이는 식종슬러지에서 자체적으로 발생하는 바이오가스량을 보정하기 위해 feed를 투입하지 않은 seed sample (누적 바이오가스 발생량 283.5 mL)보다 낮은 결과로, COD/SO₄ 10 이하의 농도에서는 미생물의 활성이 극단적으로 감소하는 것으로 판단된다. 또한 메탄 수율의 경우, COD/SO₄ 20 이하에서 control sample인 생슬러지 단일원료(메탄 수율 0.487 m³ CH₄/kg VS)에 비해 최대 약 97% 감소한 0.013 m³ CH₄/kg VS (COD/SO₄ 0.3)을 나타낸 반면, 황화수소의 수율은 생슬러지 단일원료 0.005 m³ H₂S/kg VS에 비해 COD/SO₄ 20에서 0.0223 m³ H₂S/kg VS으로 급격하게 증가하였으며, COD/SO₄ 10에서 최대 0.0855 m³ H₂S/kg VS로 최대 수율을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로, 황산염으로 인한 혐기성소화의 악영향

은 COD/SO₄ 비율을 기준 약 20 이하에서 발생하는 것으로 판단된다. 그러나, 황산염을 함유한 폐기물의 혐기성소화 특성에 관한 연구는 아직 미비한 편이며, 추후 lab. 규모 반응기 장기운동을 통해 황산염 농도의 증가에 따른 장기 운영 영향을 평가하고자 한다.

사 사

본 연구는 한국환경산업기술원의 지원을 받아 수행한 과제입니다(No.2021002690002).

References

1. [조은영, 박광수, 안중희, “혐기소화 시 미량 산소가 H₂S 제거에 미치는 영향”, 산업기술연구] Jo, E. Y., Park, K. S., Ahn, J. H., “Effect of trace oxygen on H₂S removal in anaerobic digestion”, J. of Industrial Technology, 39(1), pp. 21~25. (2019).
2. [권용철, “기성 폐자원을 활용한 혐기성 소화조 특성 및 적용사례”, 한국폐기물자원순환학회 2020 춘계학술연구 발표회] Kwon, Y. C., “Characteristic and case Study of unaerobic digester in organic wastes”, In the Korea Society of Waste Management Spring Conference, pp. 302. (2020).
3. [신항식, 오세은, “피혁폐수의 혐기성 소화시 황산염과 중금속이 메탄균 활성화에 미치는 영향”, 유기성자원학회] Shin, H. S., Oh, S. U., “Effect of sulfate and heavy metals on methanogenic activation of in the anaerobic digestion of tannery wastes”, J of Korea Organic Resource Recycling Association, 4(1), pp. 13~21. (1996).
4. [김상현, 주현준, “기질 농도 (S₀)와 F/M 비 (S₀/X₀)가 농축 하수 슬러지 혐기성 소화에 미치는 영향”, 대한상하수도학회] Kim, S. H., Ju, H. J., “Effect of feed concentration (S₀) and F/M ratio (S₀/X₀) on anaerobic digestion of thickened sewage sludge”, J of Korean Society of Water and

- Wastewater, 26(1), pp. 825~831. (2012).
5. [김용준, 박진규, 유문형, 이남훈, “공기주입 및 영가철(Zero Valenti Iron)을 이용한 하수슬러지의 전처리가 황화수소(H₂S)의 저감에 미치는 영향”, 한국폐기물자원순환학회 2016 춘계학술연구 발표회] Kim, Y. J., Park, J. K., Yu, M. H., Lee, N. H., “Effect of pre-treatment of sewage sludge on the reduction of hydrogen sulfide (H₂S) by air injection and zero valenti Iron”, In the Korea Society of Waste Management Spring Conference, pp. 120. (2016).
 6. [정태영, 차기철, “슬러지의 혐기성 소화에 있어서 황산염 농도에 따른 황산염 환원균과 메탄생성균의 역할”, 대한환경공학회 2004 춘계학술연구 발표회] Chung, T. Y., Cha, G. C., Yu, M. H., Lee, N. H., “Role of sulfate reducing bacteria(SRB) and methane producing bacteria(MPB) with sulfate concentration in anaerobic digestion of waste activated sludges”, In Korean Society of Environmental Engineers Spring Conference, pp. 448~455. (2004).
 7. Emer, C., Siobhain, F., and Piet, L., “Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams”, J of Antonie van Leeuwenhoek, 67, pp. 29~46. (1995).
 8. Matthias, W., Harm, S., and Werner, H., “Anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulphide elimination”, J of Water Research, 32(3), pp. 774~780. (1998).
 9. Sheldford, T. J., Gooch, C. A., and Lansing, S. A., “Performance and economic results for two full-scale biotrickling filters to remove H₂S from dairy manure-derived biogas” Applied Engineering in Agriculture, 35(3), pp. 283~291. (2019).
 10. [차고은, 노다지, 서정현, 임준혁, 이태윤, 이제근, “전해처리법에 의한 탈황폐수 중의 COD 및 총질소 제거”, 한국환경과학회지] Cha, G. E., Noh, D. J., Seo, J. H., Lim, J. H., Lee, T. Y., Lee, J. K., “Electrochemical Treatment of COD and T-N in Wastewater from Flue Gas Desulfurization Process”, J of Environmental Science International, 22(9), pp. 1073~1078. (2013).
 11. Gutbrlet, H., Finkler, S., Patsch, B., Van, E. R., and Prinsloo, F., “The formation of sulphur and sulphur-nitrogen compounds in flue gas desulphurization plants and their influence on the oxidation kinetics of sulphite”, J of VGB Kraftwerkstechnik, 76(2), pp. 1~8. (1996).
 12. Jingxin, Z., Yaobin, Z., Jinghui, C., Xie, Q., and Qi L., “Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion under dissimilatory Fe (III) - Reducing conditions”, J of Water Research, 47(6), pp. 2033~2040. (2013).
 13. Aijie, W., Nanqi, R., Xu, W., and Duujong, L., “Enhanced sulfate reduction with acidogenic sulfate-reducing bacteria”, J of Hazardous Materials, V154(1-3), pp. 1060~1065. (2008).
 14. Chen, Y., Cheng, J. J., and Creamer, K. S., “Inhibition of anaerobic digestion process: A review”, J of Bioresource Technology, 99(10), pp. 4044~4064. (2008).
 15. Siles, J. A., Brekelmans, J., Martin, M. A., Chica, A. F., and Martin, A., “Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic digestion”, J of Bioresource Technology, 101(23), pp. 9040~9048. (2010).
 16. Choi, E. and Rim, J. M., “Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment”, J of Water Sci Technol, 23(7-9), pp. 1259~1264. (1991).
 17. Hulshoff Pol, L. W., Lens, P. N., Stams, A. J., and Lettinga, G., “Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters”, J of Biodegradation, 9(3-4), pp. 213~224. (1998).
 18. Annachhatre, A. P., and Saukrakoolvait, S., “Biological Sulfate Reduction Using Molasses as a Carbon Source”, J of Water Environment Research, 73(1), pp. 118~126. (2001).
 19. Gene, F. P., Nancy, A. L., Kuo, W. C., Edward L. V. K., and Sanjoy K. B., “Interaction between Sulfate Reducers and Methanogens Fed Acetate and

- Propionate”, *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 62(6), pp. 780-788. (1990).
20. Wilkie, A. C., Riedesel, K. J., and Owens, J. M., “Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks”, *J of Biomass and Bioenergy*, 19(2), pp. 63~102. (2000).
21. Barrera, E. L., Spanjers, H., Dewulf, J., Romero, O., and Rosa, E., “The sulfur chain in biogas production from sulfate-rich liquid substrates: a review on dynamic modeling with vinasse as model substrate”, *J of Chem Technol Biotechnol*, 88(8), pp. 1405~1420. (2013).
22. Jeong, T. Y., Cha, G. C., Seo, Y. C., Jeon, C., and Choi, S. S., “Effect of COD/sulfate ratios on batch anaerobic digestion using waste activated sludge”, *J of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(5), pp. 693~697. (2008).
23. Mizuno, O., Li, Y. Y., and Noike, T., “Effects of sulfate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulfate reduction for butyrate”, *J of Water Science and Technology*, 30(8), pp. 45~54. (1994).
24. Prasad, D., Henry, G., and Haik, S., “Role of sulfate reducing bacteria in anaerobic treatment of landfill leachate”, In *Proceedings of the CSCE Annu. Conf., 10th Canadian Hydrotechnical Conference*, Vancouver, British Columbia, pp. 105~112. (1991).
25. Damianovic, M. H. R. Z., and Foresti, E., “Dynamics of sulfidogenesis associated to methanogenesis in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor”, *J of Process Biochemistry*, 44(9), pp. 1050~1054. (2009).