

질산화수 주입 방법에 따른 혐기성필터 거동 고찰

임승주[†] · 이윤진^{*}

아이오와 주립대학교 토목 건설 환경공학부, *청주대학교 환경공학과

Study on Characteristics of the Anaerobic Filter by Nitrate Adding Points

Seung Joo Lim[†] · Yoon Jin Lee^{*}

Department of Civil, Construction, & Environmental Engineering, Iowa State University

*Department of Environmental Engineering, Cheongju University

(Received November 2, 2006/Accepted October 5, 2006)

ABSTRACT

Characteristics of the upflow anaerobic filter process have been studied with six other conditions. When nitrate was mixed with influent in the bottom of the reactor, removal efficiencies of TBOD and TCOD were lower than those of TBOD and TCOD when nitrate was injected to the side of the reactor. In addition, when nitrate was injected to the side of the reactor the concentration of volatile acids of effluent was not high and ORP of effluent was lower than the mixture when nitrate was mingled with influent. It means that the bottom of the anaerobic filter played an important role in making volatile acids, methane production, and denitrification. Moreover, percentage of methane in the gas increased in accordance with increasing nitrate injection. It was because there were a lot of methane producing microorganisms which would rather use hydrogen than acetate. This reactor condition gets unstable due to provide nitrate. Therefore, higher hydrogen pressure, shorter generation time, and lower standard Gibb's free energy gave great portion of methane of gas.

Keywords: anaerobic filter, nitrate, volatile acids, hydrogen, methane

I. 서 론

혐기성필터는 이미 수십년 전부터 그 기술이 개발되어 다양한 분야에서 이미 실용화 단계에 이르고 있으며 여재에 따른 상세 설계 자료까지 갖추어진 기술이다.^{1,4)} 이와 같은 고효율 혐기성소화기술로서 상향류식 혐기성 슬러지블랭킷 공정, 혐기성 유동층 공정 등 여러 공정들이 있으며 이들의 공통점은 고밀도의 혐기성 미생물을 반응조에 집적하여 고농도의 유기물을 짧은 체류시간 내에 높은 효율을 유지하면서 처리할 수 있는 능력을 갖추었다는 점이다.^{5,7)} 이러한 고효율 혐기성 소화조는 지난 수십년 동안 계속하여 발전해오면서 그 형태를 달리해 왔고, hybrid 방식을 채택하거나 EGSB (expanded granular sludge bed) 방식 등을 이용하여

혐기성필터에서 나타나는 단점인 유로차단현상 (clogging)을 최소화하는데 일조하였다.^{8,9)}

그러나 이러한 고효율 혐기성 반응조가 갖는 근본적인 한계는 대부분의 혐기성 미생물의 에너지원이 substrate phosphorylation을 통하여 생성된다는 점과, 질소와 인 등의 영양염류를 규제 및 강화하기 시작하면서 시스템이 점차 복잡해지고 상호 연결되기 시작했다는 점에서 혐기성공정 역시 점차 복잡하게 변화되고 있다는 것이다.¹⁰⁾ 즉, 단순히 처리 대상 유입수만 유입하지 않고 처리되었던 반응수가 다시 유입되거나, 전혀 다른 곳에서의 제3의 유입수가 유입되는 등 유량이 증가되고 유기물의 농도가 낮아진다. 반응수 내의 질소 및 인의 농도에 의해 반응조의 영양염류 부하가 높아짐에 따라, 이에 따라 영양염류의 제거를 위해 유입 전 무산소조 추가 설치 및 혐기성조 내에서 인축적 미생물과의 상호 경쟁 등 점차 순수 혐기성 미생물의 역할을 기대하기 어려운 상황이 되었다.

이에 따라 본 연구에서는 혐기성필터를 유기물제거

[†]Corresponding author : Department of Civil, Construction, & Environmental Engineering, Iowa State University
Tel: 1-515-520-1701, Fax: 1-515-294-8216
E-mail : seungjoo@iastate.edu

및 영양염류 동시제거 시스템의 주요 공정으로 활용하기 위하여 혐기성반응조 및 무산소조로 동시에 활용할 경우 질산화수의 주입방법과 주입량이 혐기성소화에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

II. 연구 재료 및 방법

1. 실험장치

본 연구에서 질산화수 유입에 의한 혐기성소화 특성을 알아보기 위해 실험실규모의 혐기성필터를 제작하였고 개략적인 모식도는 Fig. 1과 같다. 본 실험장치는 고농도의 유기물 분해 및 질산성질소를 질소가스로 환원시키기 위해 세라믹튜브여재를 충전한 원형 혐기성필터를 제작하였으며 처리수의 유출 및 가스포집을 위한 상부와 가스포집기, 여재가 충전되어 있는 중간부분, 유입 및 슬러지보유를 위한 하부로 구성되었으며, 외형적 규모는 높이 650 mm, 직경 100 mm로 유효 부피는 4.6 l이다. 사용여재의 물리적 특성은 Table 1과 같다.

2. 시료 및 운전방법

연구에 이용된 시료는 일반적으로 분해가 용이한 식

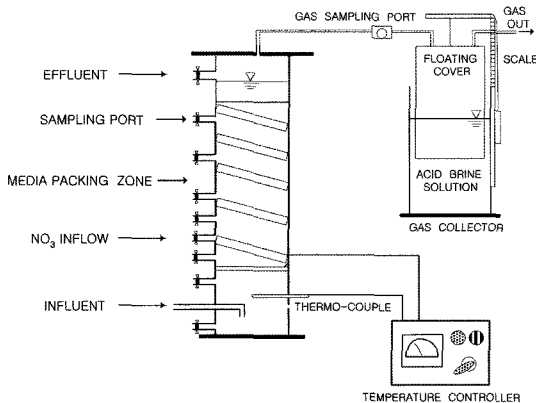


Fig. 1. Schematic diagram of the anaerobic filter.

Table 1. Physical characteristics of ceramic tube media

Parameter	Value
Outer diameter (mm)	95
Inner diameter (mm)	90
Height (mm)	110
Specific surface area (m^2/m^3)	110~120
Surface area density (m^2/d)	97
Materials	Phyllosilicate family
Thickness (mm)	5.5

Table 2. Characteristics of wastewater

Parameter	Value (Ave. \pm Standard deviation)
pH	6.5~8.2 (7.6 \pm 0.6)
ORP (mV)	-287~-40 (-142 \pm 74)
VA (mg HAC/l)	33.3~547.6 (233.8 \pm 174.0)
Alkalinity (mg $CaCO_3/l$)	455.0~695.0 (582.0 \pm 58)
TBOD (mg/l)	943.5~1362.0 (1160.8 \pm 149.3)
TCOD (mg/l)	1531.8~2433.7 (2034.0 \pm 245.4)
TSS (mg/l)	217.0~550.0 (310.5 \pm 115.4)
TKN (mg/l)	47.0~57.5 (52.3 \pm 2.2)
NH_3-N (mg/l)	35.2~35.0 (30.7 \pm 1.0)
NO_2-N (mg/l)	0.0~0.0 (0.0 \pm 0.0)
NO_3-N (mg/l)	0.0~2.9 (1.0 \pm 0.9)

품폐수를 선정하였으나 카세인 등 일부 난분해성 단백질 및 지방성분이 함유되었다. 본 연구에서 사용된 폐수의 특성은 Table 2와 같다.

본 연구에서는 일반적인 혐기성공정과는 달리 질산화수가 혐기성필터에 어떠한 영향을 주는지를 알아보기 위해 질산화수의 주입 위치와 주입량을 변화시켰을 때의 ORP와 유기산의 변화, 유기물의 분해 특성, 혐기성필터의 가스발생 특성에 대해 고찰하였다. 혐기성필터는 상향류식으로 질산화수 주입방법은 유입수와 혼합하여 주입하는 방법과 혐기성필터의 바닥으로부터 측면 약 1/3지점에서 주입하는 것으로 나누어 실시하였으며 주입량은 유입수량의 1~3배까지 증가시키면서 그 변화를 살펴보았다.

III. 결과 및 고찰

1. ORP 및 유기산 변화

본 연구에서 혐기성필터에 유입된 원수의 정상 및 처리수의 특성은 Table 3과 같다.

유입수는 분해가 용이한 식품폐수를 이용하였으나, 카세인 등의 난분해성 단백질성분이 일부 함유되어 있어 소량의 유기물이 응결되어 관찰되었다. 질산화수의 경우 혐기성필터의 처리수를 호기성필터로 후처리한 처리수를 이용하였으며 Table 3은 그 평균 주입 농도이다.

유출수의 ORP는 모든 경우에서 혐기성필터 측면으로 주입하였을 때 더 높은 값을 얻을 수 있었는데, 이는 유입수가 질산화수가 주입되는 부분 하부에서 충분한 체류시간을 갖고 혐기성소화가 이루어지고 유기산이 형성된 후 메탄 발효 및 탈질에 이용되기 좋은 조건이 형성되어 주입부분 윗부분으로는 산화환경에 가

Table 3. Performances of the anaerobic filter at each condition

Parameter	Influent (Ave.)	Added nitrate (Ave.)	Effluent (Average) (removal efficiency, %)					
			1Q*		2Q*		3Q*	
			Point 1	Point 2	Point 1	Point 2	Point 1	Point 2
pH	7.6	7.6	7.4	7.2	7.7	7.1	7.4	7.4
ORP (mV)	-142.2	-44.6	-130.3	-67.7	-210	-79.3	-153.3	-81.7
VA (mg/l)	188.4	0.0	70.1	39.8	43.9	46.1	43.7	36.8
TBOD (mg/l)	1160.8	6.1	32.5 (94.4%)	21.5 (96.3%)	29.3 (92.5%)	18.9 (95.2%)	12.0 (95.9%)	10.5 (96.4%)
TCOD (mg/l)	2034.0	20.7	73.1 (92.9%)	71.0 (93.1%)	71.6 (89.7%)	65.8 (90.5%)	47.9 (90.9%)	37.5 (92.8%)
TSS (mg/l)	310.5	7.8	34.5 (78.3%)	44.4 (72.1%)	31.5 (71.0%)	40.3 (62.9%)	27.3 (67.3%)	24.3 (70.9%)
NO ₂ -N (mg/l)	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1
NO ₃ -N (mg/l)	1.0	45.3	1.8	0.2	0.1	1.0	0.4	4.3

Q*: the equivalent flow rate of influent.

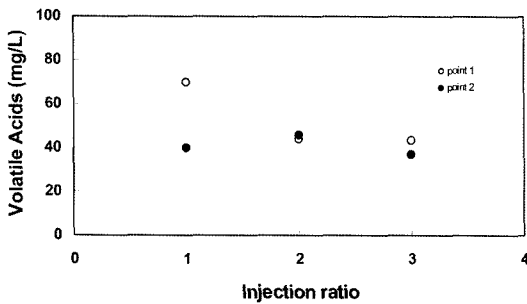


Fig. 2. Effect of both injection point and ratio on volatile acids in the anaerobic filter (point 1 : bottom of the reactor, point 2 : side of the reactor).

까운 무산소조로 운영되었음을 의미한다. 반면 질산화수를 유입수와 같은 방향으로 주입하는 경우 혐기성필터 측면으로 주입하는 경우보다 낮은 값으로 유출되었지만 혐기성필터의 구조상 하부에서 유입수와 질산화수가 직접 섞여서 무산소조를 형성하게 되며, 또한 혐기성필터 대부분의 미생물 기작이 필터 하부에서 발생하고 미생물이 하부에 집적되어 있음을 감안할 때 혐기성필터 하부에서 안정적인 혐기성기작이 이루어졌다고 판단하기 어렵다.

회발산의 경우도 ORP와 비슷한 경향을 나타내었다. 질산화수를 유입량과 같은 양으로 주입한 결과 혐기성필터 측면으로 주입하였을 경우 39.8 mg/l로 매우 낮은 값을 얻은 반면 유입수와 같은 방향으로 주입하는 경우 70.1 mg/l로 높게 유출되었다. 특히 유입유량과 같은 양의 질산화수를 주입한 경우에 유출수의 회발산 차가 크고 주입량이 증가함에 따라 회발산의 차이가 점차 감

소하였는데 이는 혐기성필터에 영향을 미치는 인자 중 중요인자인 수리학적 체류시간이 전체 공정을 제어하는데 있어서 매우 중요함을 의미하는 것이다. 상향류식 혐기성필터는 일반적으로 플러그흐름을 유지하지만 혐기성소화시 생성되는 가스 및 미생물의 축적으로 매우 복잡한 유로를 갖게 되며, 특히 유량이 작을 때에는 플러그 흐름을 유지하기 어렵다. 그러나 유체의 점도가 심하게 발생되지 않고 플러그흐름이 유지될 수 있는 최소의 유량이 지속한다면 반응조 내부의 교란은 유량이 클 때 더 심하게 된다.¹¹⁾

2. 유기물 분해 특성

질산화수의 유입유량에 대한 유기물의 분해 특성은 Fig. 3과 같다. 혐기성필터 측면으로 질산화수를 유입시키는 경우 질산화수의 유량을 증가시키에 따라 유출수의 평균 SCOD 농도가 31.4 mg/l, 31.8 mg/l, 34.6 mg/l로 증가되었다. 이 결과를 Table 3에 있는 TCOD 및 TBOD의 제거효율과 같이 생각해 볼 때, 유출수의 TCOD 성분 중 SCOD가 많이 증가됨을 알 수 있었다. 즉, 혐기성필터 하부에서 미생물에게 이용되기 쉬운 용해된 형태로서 안정되게 분해되었다. 질산화수가 혐기성필터 측면에서 주입되는 경우 유기물이 혐기성필터 하부에서 긴 체류시간을 갖고 충분히 가수분해 및 산발효되어 메탄균과 탈질균에 의한 유기물 공급원으로 이용되기 좋은 조건이 형성된다.

반면, 질산화수를 유입수와 같은 방향으로 주입하는 경우 33.4 mg/l, 30.0 mg/l, 10.4 mg/l로 점차 유출수의 평균 SCOD 농도가 감소하였다. 특히, 유입유량의 3배로 질산성질소를 주입한 경우 유출수의 평균 SCOD

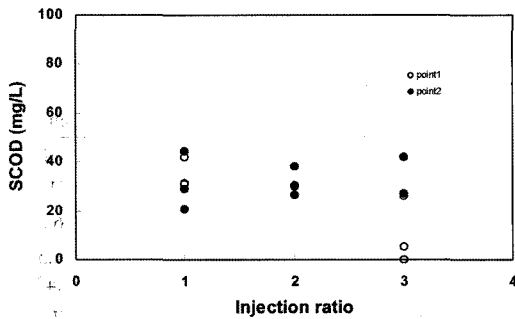


Fig. 3. Effect of both injection point and ratio on SCOD in the anaerobic filter (point 1 : bottom of the reactor, point 2 : side of the reactor).

의 농도가 질산성질소의 주입량에 따라 약 3배 이상 급격히 감소하였다. 이는 혐기성필터 내부에서 유량의 증가로 인해 선속도가 증가하고 필터 하부에서 충분한 가수분해시간을 갖지 못하고 동시에 산발효시간을 갖지 못함을 의미하며, 미생물층 교란에 의한 불안정한 공정이 이루어짐을 의미한다. 질산화수를 유입수와 같은 방향으로 주입하는 경우 유기물과 미생물의 농도가 높다 하더라도 전자수용체로서 산소 대용체가 있다면 일단 무산소조건이 형성되기 때문에 일차적인 방해 를 받는다. 본 연구에서도 ORP 역시 혐기성을 기준으로 하는 -240 mV 이상으로 유지되었다. 유기물과 질산성질소가 같은 방향으로 주입되면 미생물은 그 종과 역할이 각각 다를지라도 같은 지역에서 같은 유기물에 대해 경쟁하게 된다. 본 공정에서도 유기물을 에너지원으로 이용하는 미생물로서 산생성균과 메탄생성균과의 조화가 이루어지며 산생성균에 의해 생성된 유기산에 의한 메탄 발효와 탈질 경쟁이 동시에 이루어진다. 그러므로 보다 효율적이고 안정적인 유기산을 생성시키기 위해 미생물이 집적되어 있는 혐기성필터 하부보다 측면으로 질산성질소를 유입시키는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

질산화수 주입량에 따른 유출수의 TBOD 및 TCOD 특성은 Fig. 4와 같다. 유출수의 TBOD 농도를 살펴보면 질산화수를 유입수와 같은 방향으로 유입할 때보다 측면에서 주입한 경우 TBOD가 항상 낮게 배출되었으며, 질산화수의 주입량을 증가시켰을 경우 TBOD의 유출수 농도도 감소하였고 유입방향에 따른 차이도 감소하였다. 이러한 차이는 유량이 증가함에 따라 희석효과와 동시에 혐기성필터 하부에서 생물학적으로 분해 가능한 물질들이 휘발산으로 먼저 분해되고 이 후 탈질 및 메탄으로 발효되었음을 의미한다. 즉, TBOD가 낮은 질산화수가 점차 증가하면서 유입수의

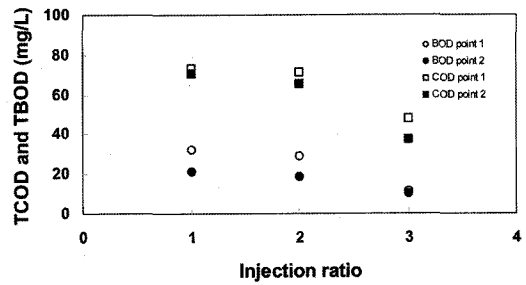


Fig. 4. Effect of both injection point and point on TCOD and TBOD in the anaerobic filter (point 1 : bottom of the reactor, point 2 : side of the reactor).

TBOD가 희석되는 효과와 함께 분해 가능한 유기물이 제거되었음을 의미한다. 한편 TCOD는 질산화수의 주입량을 증가시킬수록 유출수의 그 농도가 감소하였으나, 혐기성필터로 질산화수를 주입하는 방법에 있어서는 그 차이가 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 질산화수를 유입수와 같은 방향으로 유입하는 경우 혐기성필터 하부의 유량이 증가하여 난분해성 유기물이 분해될 수 있는 충분한 시간이 제공되지 못하지만, 질산화수를 혐기성필터 측면으로 유입하는 경우 혐기성필터 하부에서 난분해성 유기물을 충분한 체류시간을 갖고 분해할 수 있기 때문에 질산화수의 유량에 관계없이 안정적인 처리가 가능할 수 있기 때문으로 판단 된다.

3. 가스발생량 및 조성의 변화

전체 운전기간 동안 발생된 가스발생량은 Fig. 5와 같다. 혐기성필터의 하부 슬러지층은 전체 필터 성능에 매우 중요한 역할을 한다. 전체 운전기간 동안 발생된 가스는 유기물 제거효율이 높았음에도 불구하고 매우 낮게 유지됨을 알 수 있다. 이는 아질산성질소와 질산성질소가 존재할 때 메탄생성균이 저해를 받는다는 연구결과와 매우 일치한다.¹²⁾

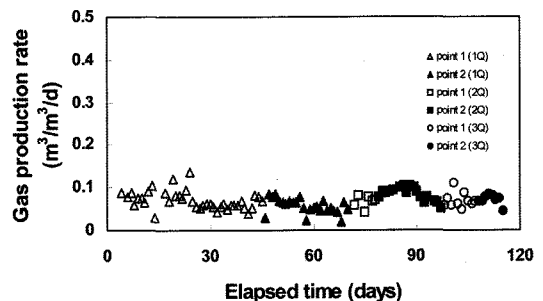


Fig. 5. Gas production rate for the operation period.

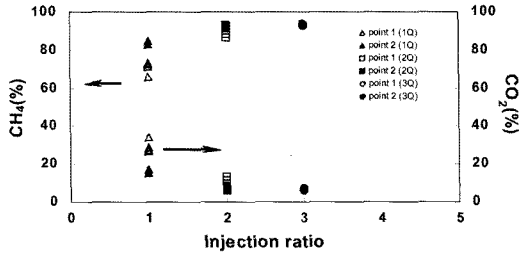
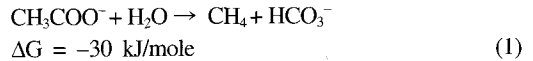


Fig. 6. Effect of both injection point and ratio on gas composition in the anaerobic filter (point 1 : bottom of the reactor, point 2 : side of the reactor).

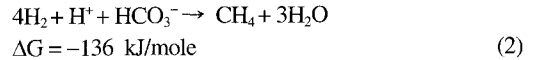
정상적인 소화가스의 조성은 메탄 55~65%, 이산화탄소 35~45%로 메탄과 이산화탄소가 대부분을 차지하고 1% 이하의 수소 및 황화수소로 이루어진다.¹³⁾ 본 연구에서 질산화수 유입에 따른 가스 조성의 변화는 Fig. 6과 같다.

가스 조성은 질산화수의 주입량과 주입 위치에 따라 일정한 형태를 띠고 있었다. 가스 중 메탄함량은 질산화수를 유입수와 같은 방향으로 유입하는 경우 유입유량과 주입량이 같을 때 70.8%, 주입량이 유입 유량의 3배일 때 93.3%로 증가하였으며, 혐기성필터 측면으로 주입하는 경우 주입량이 유입량과 같을 때 83.6%, 질산화수가 3배로 유입되면서 93.3%로 증가하였다. 메탄함량 증가 경향은 질산화수량이 증가함에 따라 그 증가 폭이 점차 작아지고, 또한 주입 위치에 따른 차이도 작아졌는데 이는 질산화수량이 점차 증가함에 따라 고농도의 산소 및 질산성질소가 유입되고 이에 따른 영향으로 생긴 혐기성필터의 변화로 판단된다. 즉, 많은 양의 질산화수가 혐기성필터로 유입되면 전자수용체의 변화와 체류시간이 급격하게 변화되고 이에 따른 혐기성필터 내부의 미생물상이 변화되는 등 반응조의 환경 조건 변화를 생각할 수 있다. 일반적으로 혐기성공정은 유량이 매우 크거나 고부하로 불안정하게 운전될 때 혐기성반응조 내부에서 수소압이 크게 유지된다. 메탄의 30%는 수소와 이산화탄소에 의해 발생된다고 알려져 있는데 35°C에서 혐기성균의 세대시간이 일반적인 산생성균은 30분, 수소를 이용하여 메탄을 형성하는 메탄형성균은 6시간인데 반하여 아세트산을 이용하여 메탄을 형성하는 메탄형성균은 2.6일로 4배 이상 차이가 난다.^{14,15)} 정상적인 혐기성소화 과정에서 수소는 탄수화물이 발효되거나 프로피온산이 분해될 때, 아세트산이 생성될 때 주로 생성되지만 이산화탄소와 반응하여 메탄으로 전환된다.¹⁶⁾ 아세테이트와 수소 및 이산화탄소에서 각각 생성되는 메탄의 자유에너지식은 다음과 같다.¹⁷⁾

Acetate



H₂ - CO₂



위 식과 같이 수소와 이산화탄소에 의해 메탄을 생성하는 것이 보다 수월하다는 것을 알 수 있다. 또한 수소의 축적은 독성물질 또는 충격부하가 가해질 경우나 영양염류가 부족하여 메탄생성균이 저해를 받을 경우에만 가능하나 일시적인 현상으로 오래 지속되지 못하여 혐기성 공정의 운전지표로 삼는 경우가 많다.^{18,19)} 그러므로, 본 혐기성공정에서는 질산화수의 유입으로 완전한 혐기성상태를 유지할 수 없었는데, 이로 인해 질산화수의 유입유량이 증가될수록 다량의 수소가 발생하여 메탄으로 전환되었다고 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 혐기성필터를 혐기성반응조 및 무산소조로 동시에 활용할 경우 질산화수의 주입방법과 주입량이 혐기성소화에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였고 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 질산화수 주입방법에 있어서 유입수와 같은 방향으로 주입하는 경우 혐기성필터 측면으로 주입하는 경우보다 높은 ORP를 나타내어 혐기성필터 하부에서 안정적인 산발효가 이루어지기 어려웠음을 알 수 있었으며 질산화수를 측면에서 공급할 경우 안정적인 혐기성공정이 이루어질 수 있음을 알 수 있었다.
2. 질산화수를 혐기성필터 측면으로 주입하는 경우 유입수와 같은 방향으로 주입하는 경우보다 유기물의 제거효율이 높았고, 혐기성필터 하부에서 충분한 체류시간을 갖고 용존성 성분으로 되어 탈질 및 메탄화가 용이한 상태로 분해되었다.
3. 소화가스의 경우 유입수와 같은 방향으로 주입할 때보다 혐기성필터 측면으로 주입할 때 메탄성분이 더 높게 나타났으며, 질산화수량이 증가함에 따라 메탄성분도 증가하는 관계를 보였다.

참고문헌

1. Young, C. and Dahab, M. : Effect of media design in the performance of fixed-bed anaerobic reactor.

- Water Science and Technology*, **15**, 369-383, 1983.
2. Young, C. and Yang, B. : Design consideration for full-scale anaerobic filters. *Journal Water Pollution Control Federation*, **61**, 1576-1587, 1989.
 3. Elmitwalli, T. and Lettinga, G. : Treatment of domestic sewage in a two-step anaerobic filter/anaerobic hybrid system at low temperature. *Water Research*, **36**, 2225-2232, 2002.
 4. Omil, F., Garrido, J., Arrojo, B. and Mendez, R. : Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. *Water Research*, **37**, 4099-4108, 2003.
 5. 박종안, 허준무 : 내부순환 혐기성 슬러지 블랭킷형 반응조에서 입상슬러지의 거동의 관한 연구. *한국환경보건학회지*, **25**(4), 41-50, 1999.
 6. 안재동, 정종식, 장인용 : 혐기성 유동층 반응기에서 증팽창에 따른 처리특성 및 미생물 부착특성. *한국환경보건학회지*, **28**(3), 55-63, 2002.
 7. 김남천, 민대기 : 호기성 및 혐기성 소화에 의한 돈변 처리. *한국환경보건학회지*, **14**, 63-71, 1988.
 8. Almendariz, F., Meraz, M., Olmos, A. and Monroy, O. : Phenolic refinery wastewater biodegradation by an expanded granular sludge bed reactor. *Water Science and Technology*, **52**, 391-396, 2005.
 9. Tanaka, S., Ichikawa, T. and Matsuo, T. : Removal of organic constituents in municipal sewage using anaerobic fluidized sludge blanket and anaerobic filter. *Water Science and Technology*, **23**, 1301-1310, 1991.
 10. Gaudy, A. and Gaudy, E. : *Microbiology for Environmental Scientists and Engineers*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1980.
 11. Young, H. and Young, J. : Hydraulic Characteristics of upflow anaerobic filters. *Journal of Environment Engineering*, **114**, 621-638, 1988.
 12. Bollag, J. and Czlonkowski, S. : Inhibition of methane production in soil by various nitrogen containing compounds. *Soil Biology & Biochemistry*, **5**, 673-678, 1973.
 13. Metcalf and Eddy Inc. : *Wastewater Engineering; Treatment, Disposal, Reuse*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1991.
 14. Jeris, J. and McCarty, P. : The biochemistry of methane fermentation using C¹⁴ tracers. *Journal Water Pollution Control Federation*, **37**, 178, 1965.
 15. Mosey, F. and Fernandes, X. : Patterns of hydrogens in biogas from the anaerobic digestion of milk-sugars. *Water Science and Technology*, **21**, 187-196, 1989.
 16. Boone, D. and Xun, L. : Effects of pH, temperature, and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. *Application Environment Microbiology*, **53**, 1589-1592, 1987.
 17. Speece, R. : *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press, Nashville, TN, 1996.
 18. McCarty, P. and Smith, D. : Anaerobic wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, **20**, 1200-1206, 1986.
 19. Hickey, R. and Switzenbaum, M. : The response and utility of hydrogen and carbon monoxide as process indicators of anaerobic digesters subject to organic and hydraulic overloads. *Journal Water Pollution Control Federation*, **63**, 129-140, 1991.