

ORP profile을 이용한 연속 회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor)에서 무산소공정 추론

심 문 용 · 부 경 민 · 임 정 훈 · 우 혜 진 · 김 창 원
부산대학교 환경공학과
*부산대학교 환경기술산업개발 연구센터
(2003년 10월 5일 접수; 2004년 3월 15일 채택)

Inference of Sequencing Batch Reactor Process using Oxidation Reduction Potential

Mun-Yong Shim, Kyung-Min Poo, Jung-Hoon Im*, Hae-Jin Woo and Chang-Won Kim
Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
*IETI, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
(Manuscript received 5 October, 2003; accepted 15 March, 2004)

The SBR(Sequencing Batch Reactor) process is ideally suited to treat high loading wastewater due to its high dilution rate. SBR operates by a cycle of periods consisting of filling, reacting, settling, decanting and idling. The react phases such as aeration or non-aeration, organic oxidation, nitrification, denitrification and other biological reactions can be achieved in a reactor.

Although the whole reactions can be achieved in a SBR with time distributing, it is hard to manage the SBR as a normal condition without recognizing a present state. The present state can be observed with nutrient sensors such as $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. However, there is still a disadvantage to use the nutrient sensors because of their high expense and inconvenience to manage. Therefore, it is very useful to use common on-line sensors such as DO, ORP and pH, which are less expensive and more convenient. Moreover, the present states and unexpected changes of SBR might be predicted by using of them.

This study was conducted to get basic materials for making an inference of SBR process from ORP(oxidation reduction potential) of synthetic wastewater. The profiles of ORP, DO, and pH were under normal nitrification and denitrification were obtained to compare abnormal condition. And also, nitrite and nitrate accumulation were investigated during reaction of SBR.

The bending point on ORP profile was not entirely in the low COD/NOx ratio condition. In this case, NOx was not entirely removed, and minimum ORP value was presented over -300mV. Under suitable COD/NOx ratio which complete denitrification was achieved, ORP bending point was observed and minimum ORP value was under -300mV. Under high COD/NOx ratio, ORP bending point was not detected at the first subcycle because of the fast denitrification and minimum ORP value was under -300mV at the time.

Key Words : Sequencing batch reactor, Oxidation reduction potential, Bending point, COD/NOx ratio, On-line sensor

1. 서 론

연속회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor, SBR)는 시간에 의존하는 주기적인 공정으로써 공

정 자체는 하나의 반응기에서 모든 반응이 일어나며 고부하에서도 효율적인 처리를 보여주는 공정이다. 그러나 장치는 간단하나 그 반응기내에서 일어나는 각각의 반응은 연속식 공정보다 매우 복잡하고 다양한 메카니즘을 가지고 있다. 이러한 각각의 반응은 반응기내 반응 물질의 농도에 따라 다양하게 변화하나 운전자는 현재 반응기에서 일어나는 상태를 감지하는 것은 거의 불가능하다.

Corresponding Author : Mun-Yong Shim, Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
Phone : +82-51-510-1694
E-mail : yong4105212@pusan.ac.kr

안정된 공정 은전과 유출 수질을 얻기 위하여 여러 가지 상용기초계측기¹⁻³⁾(DO, ORP, pH)의 이용이 증가하고 있는데 이는 on-line 상용기초계측기를 통하여 반응기 상태를 간접적으로 예측하는 것이 가능하기 때문이다. 이때 나타나는 profile^{4,5)} 형태를 보고 SBR내 일어나는 반응들을 제어하는 연구가 많이 진행되고 있다⁶⁻⁹⁾. 특히, 산화환원 전위(Oxidation Reduction Potential, ORP)의 절대값과 이때 bending point를 이용한 질산화, 탈질 종료지점을 결정하고^{10,11)}, DO(Dissolved Oxygen)는 호기기간에서의 지체시간을 이용한 질산화 종료지점을 결정하며, ORP와 pH 두 가지 변화를 이용한 질산화, 탈질 종료지점을 결정하는 등의 연구가 보고되어 왔다^{12,13)}.

이러한 on-line 상용기초계측기를 이용하여 제어를 행할 경우 반응 중에 일어나는 문제에 대한 적절한 운전자의 대응이 이루어져 더욱 안정적인 유출 수질을 확보할 수 있다. 예를 들어 유입수의 부하, C/N비, 기질 특성, 반응중의 nitrite/nitrate의 축적, 질산화 저해 문제 등을 상용기초계측기의 profile에 의해 그 진단이 가능하다고 판단된다. 그리고 유입수 펌프, 외부탄소원주입 펌프, blower, mixer, PLC 등의 기기적인 문제점 및 센서의 세척주기 등 내외적인 교란이 작용하였을 경우 또한 profile의 변화로써 해석이 가능하다.

본 연구에서는 on-line 상용 기초 계측기를 이용한 SBR 공정 진단을 위한 기초 자료를 얻기 위하여 고농도 합성폐수를 조제하여 질산화, 탈질이 완료되는 대표적인 profile를 얻고, nitrite/nitrate가 축적하였을 때 ORP profile을 통해 무산소기간의 탈질화 반응을 진단하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 회분식 실험

본 연구에서는 원수성상에 대한 영향을 배제하여 센서 값에 대한 질산화, 탈질의 대표적인 profile을 얻고자 합성폐수를 사용하였다. 먼저 합성폐수를 조제하는데 앞서 합성폐수 내 기질이 탈질(denitrification)에 필요한 탄소원으로 얼마나 반응하는지 알아보고자 몇 가지 탄소원을 선택하여 회분식 실험을 수행하였다.

실험을 수행하였다.

회분식 실험에 사용된 슬러지는 K시 축산 폐수 처리 공공 사업소의 슬러지를 식중시켜 6개의 1ℓ 비이커에 분취하여 주어진 실험 조건에 따라 60분 동안 실험을 수행하였으며 이때 슬러지내 휘발성 부유 고형물(MLVSS)은 5,800~5,900 mg/ℓ 이었고 실험을 수행되는 동안 교반 속도는 60 rpm으로 유지하였다.

Table 1은 회분식 실험의 실험 조건을 나타낸 것으로 초기 슬러지내 용해된 COD_{Cr}(SCOD_{Cr})는 1,006 mg/ℓ 이고, 탈질 미생물의 최종 전자 수용체로 KNO₃를 첨가하여 NOx 농도가 40 mg/ℓ 가 되도록 하였다. 그리고 전체 SCOD_{Cr} 농도가 1,500 mg/ℓ 가 되도록 glucose, acetate, lactose를 각각 혼합한 것과, glucose와 acetate를 1/2씩 섞어 혼합한 것 그리고 glucose, acetate, lactose를 1/3씩 섞어 혼합한 것을 대상으로 비교 실험을 행하였다.

2.2. 합성폐수

향후 다양한 원수 조건에서의 진단 및 제어 연구를 위하여 합성폐수를 조제하여 연구를 수행하였으며, 조제한 합성폐수는 향후 진행될 대상 원수인 K시 축산 폐수 처리 공공 사업소내 유입되는 축산폐수원수 성상을 기준으로 고농도의 합성폐수를 만들었다.

Table 2는 회분식 실험 후 선택된 기질들을 가지고 조제한 합성폐수의 구성물과 성상을 나타낸 것이다.

2.3. SBR 구조 및 운전 방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 연속회분식 반응기(SBR)의 구조를 나타낸 것이다. 유효높이 50cm, 지름 39cm, 유효 용적은 60ℓ 이며, 반응기 재질은 stainless steel로 구성되어 있다. 원수의 유입은 정량 펌프에 의해 270ml/min로 일정하게 유지 시켰으며, 바닥은 140ℓ/min의 소형 blower와 연결된 6개의 산기기로부터 60ℓ/min의 공기를 공급하였다. 또한, 내부 온도를 30℃로 유지하기 위하여 히터와 온도조절 장치를 설치하였다. 무산소 단계에서 원수 및 외부 탄소원의 원활한 혼합을 위하여 두 개의 날

Table 1. Experimental condition for batch test

Batch test condition		Initial SCOD _{Cr} (mg/ℓ)	Initial NOx (mg/ℓ)
run 1	glucose+Sludge	1,510	
run 2	Acetate+Sludge	1,518	
run 3	Lactose+Sludge	1,516	
run 4	Glucose+Acetate+Sludge	1,540	39~40
run 5	Glucose+Acetate+Lactose+Sludge	1,520	
run 6	Sludge (without carbon source)	1,006	

ORP profile을 이용한 연속 회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor)에서 무산소공정 추론

Table 2. Composition and influent water qualities of synthetic wastewater

Parameters	Composition	Contents (%)	Influent water quality (mg/l)
SCOD _{Cr}	Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	45	9,100~9,300
	Acetate (CH ₃ COOH)	45	
	Lactose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ · H ₂ O)	10	
NH ₄ ⁺ -N	(NH ₄) ₂ SO ₄	100	2,500
NO ₂ ⁻ -N	-	-	<3
NO ₃ ⁻ -N	-	-	<7
PO ₄ ³⁻ -P	KH ₂ PO ₄	50	20
Alkalinity	NaHCO ₃	100	7,000
Fe ²⁺	FeCl ₂ · 6H ₂ O	100	0.8
Ca ²⁺	CaCl ₂ (74%)	100	30
Mg ²⁺	MgSO ₄ · 7H ₂ O	100	20

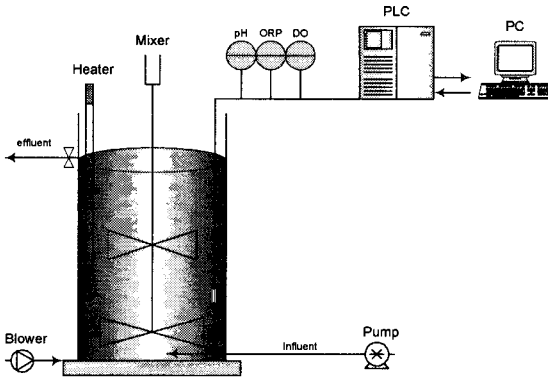


Fig. 1. Schematic diagram of the SBR system.

개가 달린 혼합장치를 설치하여 60rpm으로 교반속도를 고정하였고, DO(Knick, Stratos, 2401 Oxy), ORP(US Filter Strantrol 886), pH(US Filter Strantrol 886) 센서를 설치하여 PC상에서 모니터링할 수 있도록 하였다.

Fig. 2는 본 연구에서의 SBR 운전 시간을 도식화한 것이다. 전체 반응시간은 24hr을 main cycle로 하고, 처음 무산소기간 1hr과 호기기간 3hr 총 4hr을 sub-cycle로 하여, main cycle 동안 총 4번의 sub-

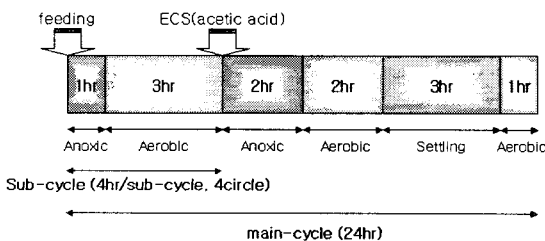


Fig. 2. Operation time of SBR.

cycle로 운전하였다. 원수는 간헐적 주입 방법으로 각 sub-cycle의 무산소기간에만 주입하였다. 또한, 마지막 sub-cycle의 경우 원수 유입이 없으므로 탈질에 필요한 외부탄소원을 마지막 2hr의 무산소기간에 주입하고, 2hr의 호기기간과 3hr의 침전기간을 거쳐 마지막 1hr에 배출, 슬러지 폐기 및 공폭기 기간을 주었다.

각 단계별 시간은 on/off 방식에 의하여 PC상에서 스케줄링 하였으며, C/N 비는 3.8~4, NH₄⁺-N 부하는 0.28~0.3kg/m³ · day, 휘발성 부유 고형물 (MLVSS)은 5,300~5,400 mg/l, 온도는 30℃로 고정하였다. 실험 기간 중 부하에 따른 profile을 얻기 위하여 동일한 조건에서 각 sub-cycle의 원수 주입을 0.18, 0.28, 0.38 및 0.48kg/m³ · day로 변화시켜 profile을 얻었다.

분석항목 중 휘발성 부유 고형물은 standard method에 의하여 분석하였고¹⁴⁾, SCOD_{Cr}와 NO_x-N는 auto-analyzer3(AA3, BRAN LUEBBE, Germany) 수질 분석 장치로써 측정하였으며, 각 공정의 on/off 시간과 DO(Knick, Strato, 2401 Oxy), ORP(US Filter Strantrol 886), pH(US Filter Strantrol 886) profile은 Windows 95/98, Windows NT 운영체제에서 산업자동화 영역의 전반에서 일반적으로 사용하고 있는 원격 감시/제어 시스템 소프트웨어인 CIMON을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소원 선택

고농도 축산폐수와 성상이 비슷한 합성폐수 조제에 앞서 탈질시 전자 공여체로써 유용한 기질을 선택하여 질산화, 탈질에 대한 대표적인 profile을 얻고자 회분식 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를

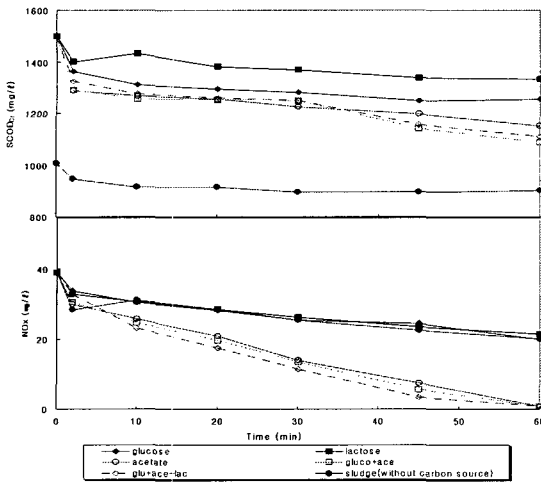


Fig. 3. The variations of SCOD_{Cr} and NO_x during batch test.

연계 되었다. Fig. 3은 회분식 실험에서 여러 형태의 탄소원에 대하여 탈질 실험 결과를 나타내었다.

실험에 사용된 슬러지내 SCOD_{Cr} 농도는 약 1,000 mg/l 로써 대부분 난분해성 물질로 존재하고, 탄소원을 주입하지 않은 슬러지를 제외한 모든 조건에서 초기 SCOD_{Cr}는 약 1,500 mg/l 이다.

Fig. 3에서 보는 것과 같이 glucose, lactose를 단독으로 주입하였을 경우와 기질을 주입하지 않고 슬러지 만을 단독으로 사용하였을 경우 약 2.5~3mg NO_x-N/g MLVSS · h의 탈질율을 보였고 60분이 경과 되었을 때 약 50%의 탈질효율을 보였다.

반면에 acetate와 glucose 및 lactose를 섞었을 경우 약 5.5~6.3mg NO_x-N/g MLVSS · h로 높은 탈질율을 보였고 60분이 경과 되었을 때 완전 탈질이 이루어 졌다. 특히 glucose, acetate, lactose를 1/3씩 섞었을 경우 6.31mg NO_x-N/g MLVSS · h로 가장 높은 탈질율을 보였다.

회분식 실험은 합성폐수를 조제하기 위하여 탈질이 빠른 탄소원을 선택하고자 수행되어 졌고 그 결과 단독의 탄소원 보다 혼합된 기질을 이용하는 것이 적절하다고 판단되어 졌다. 따라서 본 연구를 위한 탄소원으로 glucose, acetate, lactose를 5:5:1로 하여 합성폐수를 조제하였다.

3.2. On-line sensor를 이용한 SBR내 질산화·탈질화 반응 평가

본 연구에서는 탈질화 반응의 경우 ORP profile, 질산화 반응의 경우 pH, DO profile로 평가하였다.

Fig. 4는 최적 부하 및 C/N비 조건에서 완전질산화, 탈질화 반응이 일어나는 대표적인 DO, pH, ORP profile을 나타낸 것이다. 무산소기간에서 일어나는

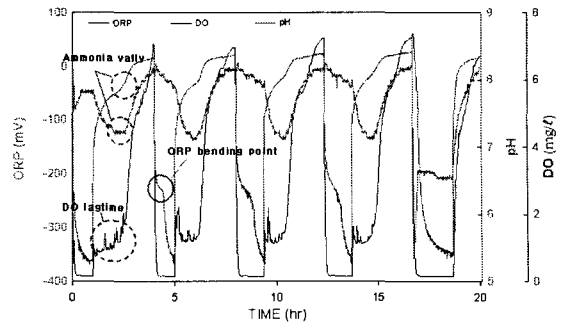


Fig. 4. The variation of ORP, pH, DO profile at C/NH₄⁺-N ratio 5.

주요 반응은 환원반응이며, 특히 NO_x를 최종전자수용체로 하는 탈질화 반응이 지배적이라 할 수 있다. 이러한 탈질화 반응은 ORP에 의해 해석될 수 있었다. ORP는 산화·환원 전위를 나타내는 것으로써 산화반응에서는 증가하고, 환원 반응에서는 감소하게 된다. 무산소 기간에서는 여러 가지 환원반응이 일어나지만 NO_x의 탈질 반응이 1차적으로 일어나게 된다. 즉, 탈질을 위한 탄소원이 충분히 존재할 때 미생물은 NO_x를 전자 수용체로 하여, 매우 활발한 환원반응이 일어난다. 이 때 NO_x의 환원반응이 종료되는 지점에서 ORP 곡선은 급격히 감소하며, 탈질화 반응이 종료되는 변곡점 즉, bending point¹⁻⁶⁾가 나타나게 된다.

pH와 DO는 호기기간의 질산화 반응에 관한 해석이 가능하였다. 질산화 반응은 독립영양균 즉, autotrophs에 의하여 산소를 최종 전자 수용체로 하여 알칼리를 소비하므로 pH는 급격히 감소하고, 질산화 반응이 종료되는 지점에서 변곡점(ammonia valley)¹⁻⁶⁾이 나타났다. 또한, DO는 질산화 종료지점에서 일정한 지연시간이 나타나고, 질산화가 종료되는 지점에서 급격히 감소하였다.

3.3. NO_x-N 축적시 ORP sensor를 이용한 SBR 내 무산소기간의 상태진단

본 연구 결과 무산소 기간에서 탈질 반응은 ORP profile로써 해석이 가능하였다. 반응기내 NO_x-N가 축적 하였을 때 ORP profile에 대해 검토한 결과 완전 탈질은 bending point와 ORP값으로 판단하고 NO_x의 축적은 ORP값에 의해 결정지어 질 수 있었다.

Fig. 5는 NO_x가 축적하였을 때 결과를 나타낸 것이다. 무산소기간에서 ORP bending point는 수종의 NO_x 성분이 완전 탈질 되었을 때 나타난다. 그러나 첫 번째 sub-cycle에서와 같이 반응기내 NO_x의 농도가 매우 적은 상태에서는 무산소기간의 다른 환원반응으로 인하여 그 bending point가 확연히 나타나지 않았다. Fig. 5(a)에서 마지막 외부탄소원

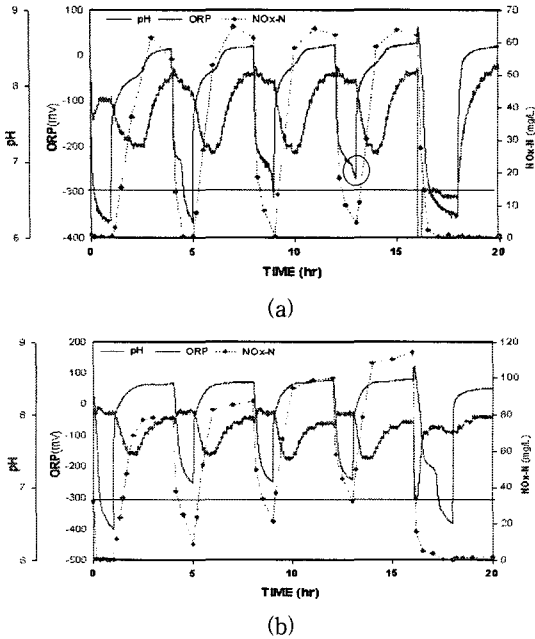


Fig. 5. The variation of NO_x-N on ORP, pH profile at C/NH₄⁺-N ratio 4.5(a) and 3(b).

을 주입했을 때 또한 과도한 외부탄소원 주입으로 인하여 C/N비가 매우 높아 bending point가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 5(b)의 경우 두 번째 sub-cycle에서부터 NO_x 농도가 축적되기 시작하여 네 번째 sub-cycle까지 축적정도가 증가하였다.

실험 결과로부터 NO_x의 축적 유무는 ORP 값에 의해 평가되어 질 수 있었는데 C/NH₄⁺-N 비가 높은 상태의 첫 번째 sub-cycle과 마지막 외부탄소원 주입 후 ORP profile을 보면 완전 탈질이 종료된 후 약 -300 mV 이하까지 떨어진 것을 볼 수 있다. NO_x가 축적되기 시작하는 두 번째 sub-cycle에서부터 네 번째 sub-cycle까지의 ORP값은 약 -250 mV까지 떨어졌다. 여러 실험 결과로부터 동일 기간에서 완전 탈질시 -300~-400 mV의 ORP값을 보였고, NO_x가 축적하는 경우에는 약 -200~-300 mV 사이의 값을 보였다.

외부탄소원을 주입하지 않은 첫 번째 sub-cycle과 Fig. 5의 외부탄소원 주입단계에서는 bending point가 나타나지 않지만 ORP값이 약 -300 mV 이하까지 감소하고 완전 탈질화가 되었음을 알 수 있었다. 그러나 ORP값은 -300~-400 mV 구간까지 급격히 감소하므로 NO_x는 완전히 탈질 되었음을 판단 할 수 있다.

Fig. 6은 이전 연구에서와 동일한 조건에서 각 sub-cycle의 무산소 시작점에 NH₄⁺-N부하를 변화

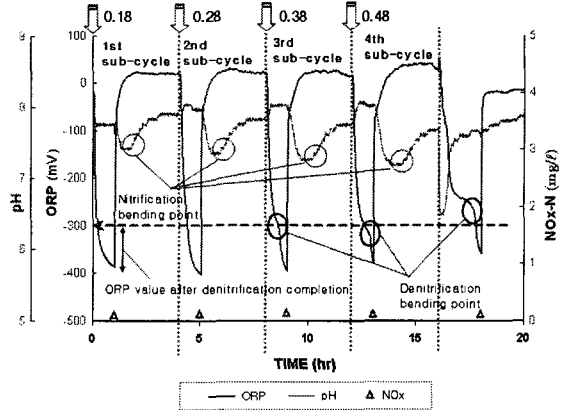


Fig. 6. ORP, pH profile for NH₄⁺-N load variation.

시켰을 때 ORP, pH profile을 나타낸 것이다.

각 sub-cycle과 외부탄소원 주입 후 무산소기간 말단의 NO_x는 대부분 제거되었으나, 탈질화 반응이 종료되는 bending point는 세 번째 sub-cycle에서부터 관찰할 수가 있었다. 이는 각 sub cycle이 시작되는 무산소기간에 원수가 주입되고, 무산소기간의 탈질화 반응이 호기기간의 질산화반응보다 먼저 일어나게 된다. 따라서 부하를 증가시킴으로 인하여 이전 sub cycle의 질산화에 의해 발생된 NO_x는 그 다음 sub-cycle에서 탈질에 필요한 탄소원이 충분히 공급된다. 결국 2번째 sub-cycle까지는 NO_x 농도가 적기 때문에 bending point가 발생하지 않는 것이다.

4. 결 론

상용기초계측기(ORP, DO, pH)를 이용한 SBR 공정진단에 대한 기초 평가로 무산소기간의 탈질반응은 ORP profile에 의해 해석이 가능할 것으로 판단되며, 무산소기간의 완전탈질반응은 bending point의 생성 유무에 의해 결정할 수 있을 것이라 판단된다.

그러나 NO_x 농도가 적은 경우 무산소기간의 여러 환원반응에 의해 탈질 종료지점인 bending point가 나타나지 않지만, ORP 값으로써 질산염의 축적 여부를 결정할 수 있다.

ORP profile로써 무산소 기간에서 NO_x 축적에 따른 반응기내 상태를 요약하면, 탈질시 bending point가 나타나지 않더라도 ORP값이 약 -300~-400mV까지 감소하는 경우 수중의 질산염은 완전히 탈질되었다고 해석할 수 있다. C/N 비가 높은 상태에서라도 NO_x 농도가 낮은 경우 bending point가 나타나지 않았으나 완전탈질이 이루어졌다. ORP 절대값의 최소값이 약 -200~-300mV인 경우 이는 질산염이 축적되고 있음을 의미한다. ORP 절대값이

-200mV 이상의 값이 나타날 경우 과도한 질산염의 축적이 있고 원수가 매우 낮은 C/N비를 가지고 있음을 의미한다.

SBR 반응기내 일어나는 상태변화는 질산염의 축적 외에도 유입수의 부하, 유입수의 C/N비, 기질 특성, nitrite/nitrate의 축적에 따른 질산화 문제점 등 반응기내 일어나는 변화는 매우 다양하다. 따라서 본 연구 결과를 통하여 SBR 반응기내 발생하는 문제점을 On-line 상용 기초 계측기를 이용하여 반응기 상태 변화를 간접적으로 추론할 수 있을 것이라 판단된다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 지정 부산대학교 환경기술·산업개발연구센터(RRC-IETI)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) Poo, K. M., B. H. Jun, J. H. Im, J. H. Ko, H. J. Woo and C. W. Kim, 2002, ORP/DO based control and remote monitoring system for nitrogen removal in SBR, the 4th International symposium on advanced environmental monitoring, w-4.
- 2) Andreottola, G., P. Foladori and M. Ragazzi, 2001, On-line control of a SBR system for nitrogen removal from industrial wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 43(3), 93-100.
- 3) Yu, R. F., S. Liang, C. N. Chang and W. Y. Cheng, 1998, Applying real-time control to enhance the performance of nitrogen removal in the continuous-flow SBR system, *Wat. Sci. Tech.*, 38(3), 271-280.
- 4) Ibrahim, G. and A. E. Abasaeed, 1995, Modelling of sequencing batch reactors, *Wat. Res.*, 29(7), 1761-1766.
- 5) Zipper, T., N. Fleischmann and R. Haberl, 1998, Development of a new system for control and optimization of small wastewater treatment plants using oxidation-reduction potential (ORP), *Wat. Sci. Tech.*, 38(3), 307-314.
- 6) Chang, C. H. and O. J. Hao, 1996, Sequencing batch reactor system for nutrient removal: ORP and pH profiles, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 67, 27-38.
- 7) 하지연, 2000, 축산폐수 처리를 위한 연속 회분식 반응기 운전 최적화, 부산대학교 대학원 석사학위 논문, 38-70pp.
- 8) 김도환, 2003, ORP와 DO를 이용한 SBR 호기기간의 제어 및 최적화, 부산대학교 대학원 석사학위 논문, 54-92pp.
- 9) 부경민, 전병희, 임정훈, 우혜진, 김창원, 2003, 축산폐수처리를 위한 SBR에서 호기기간 제어를 위한 ORP 제어구조 결정, *한국물환경학회지*, 19(1) 9-16.
- 10) Ra, C. S., D. V. Lo, J. S. Shin, J. S. Oh and B. J. Hon, 2000, Biological nutrient removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment, *Wat. Res.*, 34(3), 965-973.
- 11) Paul, E., S. Plisson-Saune, M. Mauret and J. Cantet, 1998, Process state evaluation of alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP, pH and DO, *Wat. Sci. Tech.*, 38(3), 299-306.
- 12) Wouters-Wasiak, K., A. Heduit, J. M. Audic and F. Lefevre, 1994, Real-time control of nitrogen removal at full-scale using oxidation reduction potential, *Wat. Sci. Tech.*, 30(4), 207-210.
- 13) 전병희, 부경민, 최은희, 이해일, 김창원, 2002, 축산폐수처리에서 외부탄소원 주입방법에 따른 SBR고율 운전, *대한환경공학학회지*, 24(11), 1957-1964.
- 14) American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 1998, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington DC, USA, 20th ed., 2-57pp.