

COD 분석시 염소이온의 간섭작용에 관한 연구

金鍾奎·金南天·閔達基

서울보건전문대학교 환경관리과

A Suitable Dichromate Reflux Method for the Analysis of Chlorous Wastewater

Jong Geu Kim · Nam Cheon Kim · Dal Ki Min

*Dept. of Environmental Science and Technology,
Seoul Health Junior College*

Abstract

Dichromate reflux method for COD analysis is one of the useful and precise way to solve the organic content of the wastewater. But the standard procedure for COD is not entirely satisfactory for sample containing appreciable amounts of inhibiting substance, especially chloride ion. Under the conditions of the established test, a big disadvantage of the method is that dichromate oxidizes chloride quantitatively to chlorine. When it is necessary to use silver sulfate as a catalyst in the COD procedure, chloride must be removed before the addition of the catalyst. Silver sulfate and mercuric sulfate forms a precipitate of AgCl and HgCl_2 separately which is not completely oxidized during the test and, therefore, cannot be corrected for. So, we evaluate and compensate the amount of chloride oxidation in the absence of chemicals during the experimental procedure. Calculation of COD is made using the following revised formula:

$$\text{real COD} = \text{tested COD} - 0.2277\text{Cl}.$$

I. 서 론

일반적인 폐수처리에서 주 제거대상 물질은 부유물질(SS)과 용해성 유기물질이다. 중크롬

산의 환원에 의한 폐수의 COD분석은 폐수의 질을 설명하는데 유용한 항목으로 이용되고 있으며, 특히 유기물질의 양을 나타내는데 있어서 우수한 검출 효과를 갖고 있다.^{1,2)} 기타 방법들인 VS 함량 측정은 정도가 떨어지고, TOC

분석 및 TOD분석들은 추천할만하나 조작상의 난점 및 기기확보에 따른 활용도의 문제점을 안고 있다.³⁾ 따라서 일반적으로 가장 많이 사용되는 유기물질 측정법은 BOD분석과 COD분석으로 들 수 있다.

폐수의 BOD분석은 폭넓게 실시되고 있으나 미생물의 활성에 영향을 끼치는 인자들에 대한 세심한 배려가 요구되고, 또한 이론적인 한계 검출농도($\Delta DO < 14.62 \text{ mg O}_2/l$)를 넘어선 유기물량에 대해서는 회석을 해야하며 미생물의 존재가 확인되어 있지 않은 시료에 대해서는 식종이 뒤따른다.³⁾ 실험과정 중에 회석 및 식종이 따르는 정량적 분석상의 과오를 전혀 무시할 수 없으며, 또한 검출기간이 길다는 면에서 연속적으로 방출되는 폐수에 대한 즉각적인 조치를 취할 수 없는 단점을 지니게 되며, 오수처리용 미생물 종의 분포에 따른 활성도의 차이도 엄밀하게 변수로 두어야 한다. 이에 반해 과망간산의 환원에 의한 COD분석은 대략 1시간 내외로 검출이 가능하다. 그러나 이 분석의 가장 큰 단점은 유기물을 산화시킬 수 있는 능력에 한계가 있다는 점이다. 손쉽게 분해가 가능한 일반 가정하수나 오수 등에는 선형적인 함수관계를 갖으나, 쉽게 분해가 되지 않는 유기물이 함유되어 있는 산업폐수의 경우에는 정확히 적용이 되질 않는다.

실험실에 TOC나 TOD 분석기가 구비되어 있지 않는 경우에, 유기물질 함량의 분석을 가장 정확히 할 수 있는 방법은 중크롬산($K_2Cr_2O_7$)에 의한 COD분석법이다. 중크롬산에 의한 COD분석은 대부분의 유기물을 이론치의 95~100%까지 산화시킬 수 있는 능력이 있으나,^{2,4)} pyridine이나 NH_4^+-N , $NO_2^- - N$ 무기물(ferrous iron, sulfide, manganous manganese), halide(chloride, bromide, iodide), benzene 등이 시료 내에 함유되어 있을 때 간섭을 받게된다.²⁾

이러한 간섭 및 저해작용을 최소로 하기 위

한 연구들이 진행되어 왔으며, 특히 일반오수나 폐수중에 쉽게 함유될 수 있는 염소이온에 대한 보정치의 산정이 필요하게 되었다. Jenkins와 Craig 등에 의해 중크롬산에 의한 COD분석에서 염소의 저해를 보정할 수 있는 방법등이 꾸준히 연구되었다.^{5,6)} 본 연구에서도 염소농도에 따른 간섭의 크기, 화학적 억제제인 chemical 제 $HgSO_4$, Ag_2SO_4 의 주입에 따른 간섭의 방지 및 reflux 시간에 따른 산화정도 등을 실험하여 효과적인 COD값의 산정에 노력하였다.

II. 실험방법

COD분석 장치는 24/40 원형 neck을 가진 300ml 환자 flask, 후리드리히 냉각관, 가열로로 구성되어 있으며, 표준시험방법은 Fig. 1과 같이 standard method를 기준으로 약간

Sample 10ml in 300ml refluxing flask

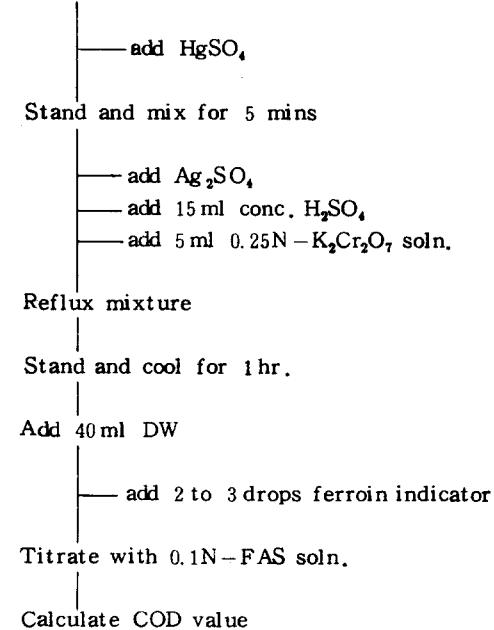


Fig. 1. Experimental procedures for COD analysis

변형하였다.” 이 방법의 결과는 첫번째로 시료를 flask에 넣는 과정에 의해서 좌우되며, 다음은 complexing agent인 mercuric sulfate ($HgSO_4$)를 2~3분에 걸쳐서 flask를 흔들어주며 서서히 넣는 과정과, flask를 간헐적으로 흔들어주며 5분간 기다리는 과정 등에 의하여 좌우된다. catalyst인 Ag_2SO_4 는 그 다음에 넣으며, 이어서 15ml의 농황산을 용액의 온도가 올라가지 않게 주의하면서 천천히 추가한다. 0.25N- $K_2Cr_2O_7$ 용액을 마지막으로 5ml 넣음으로서 실험준비는 종료되며 정해진 시간동안 가열하고 1시간 방냉시킨 후에 0.1N-FAS 용액으로 적정하였다.

HgSO₄의 주입은 standard method에 따라 염소농도 한계치인 2,000mg/l를 기준으로 HgSO₄/Cl⁻ = 10.0을 중심으로 설정하였으며, 염소농도 한계치인 2,000 mg/l를 기준으로 HgSO₄/Cl⁻ = 10.0을 중심으로 설정하였으며, Ag₂SO₄의 양은 22g Ag₂SO₄/4kgH₂SO₄ = 151.8 mg/Ag₂SO₄/15mlH₂SO₄ 인 상태를 표준(normal)으로 하였고, 마찬가지로 염소농도 2,000 mg/l 일때의 비율인 Ag₂SO₄/Cl⁻ = 7.59를 주입배율로 정하였다. 기타의 조건들은 Table 1에 명시되어 있으며 COD 분석은 중류수에 NaCl만을 용해시킨 순액으로 실시한 분석과 potassium hydrogen phthalate 표준액(ThOD = 300mg/l)으로 실시한 실험으로 분류되며, 기

Table 1. Experimental conditions

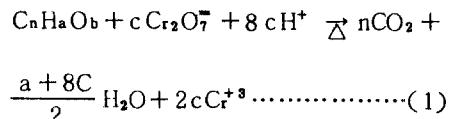
(1) THOD (mg/l)	0, 100, 200, 300, 400, 500
(2) Chloride conc. (mg/l)	0, 500, 1000, 5000, 10000, 20000 by NaCl & HCl
(3) Silver sulfate dose (mg)	0, normal (151.8), $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Cl} = 7.59$, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400
(4) Mercuric sulfate (HgSO_4/Cl)	0, $\frac{1}{2}$, 1, 2, $\frac{5}{2}$, 3, 4, 5, 6, $\frac{15}{2}$, 8, 10, 15, 20, 40
(5) Potassium dichromate soln. (N)	$\frac{1}{4}$, 1, $\frac{5}{4}$
(6) FAS soln. (N)	0.1
(7) Reflux time (hrs.)	0, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2, 3

타 실험들은 가열시간, Ag_2SO_4 주입량 변화, HCl 시료 등의 조건을 변화함으로서 실험결과를 얻었다.

III. 연구결과

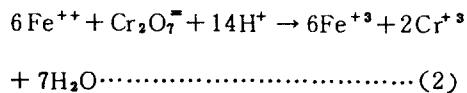
1. 이론적인 염소의 산화

중크롬산에 의한 COD 분석 과정의 화학반응은 식(1)과 같이 표현되고,

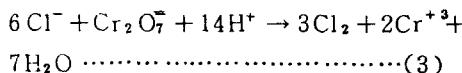


$$\text{여기서, } C = \frac{2}{3}n + \frac{a}{b} - \frac{b}{3} = \frac{1}{b}(4n + a - 2b)$$

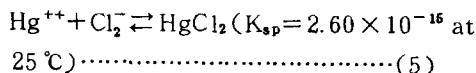
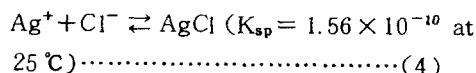
반응하고 남은 중크롬산을 FAS 용액으로 적정하는 반응식은 식(2)와 같이된다.



그러므로 식(1), 식(2)의 반응을 통하여 COD 분석은 종료되나, 간접물질로서 염소가 존재할 경우에는 염소이온이 중크롬산을 식(3)과 같이 소비하게 되어 실제 COD 값보다 과량의 COD 값을 표현하게 된다.⁸⁾



식(3)에 의하면 $1,000\text{mg/l}$ 의 염소이온 폐수 10ml 를 COD 분석용 시료로 사용했을 때, 이론적인 중크롬산의 환원량은 13.8mg 이 되고, 남은 중크롬산은 $\text{p. }68\text{ml}$ 의 0.1N-FAS 용액과 반응하게 되어 COD 값으로는 225.14mg/l 가 된다. 즉 COD 분석용 시료수 중에 염소이온 1g 은 0.25N -중크롬산 용액을 56.3ml 소비하게 되며, 시료의 염소이온 농도와 COD 값의 비는 $100 : 22.5$ 가 된다. 따라서 본 실험 방법으로 측정 가능한 최대 COD 값이 $1,000\text{mg/l}$ 이므로, 역으로 $4,444\text{mg/l}$ 이상의 염소이온 농도를 가진 시료는 회색이 불가피해진다. 이러한 염소의 산화를 저감시키기 위하여 Ag_2SO_4 와 HgSO_4 가 분석과정 중에 투입되어 식(4), 식(5)와 같이 반응된다.



식(4)와 식(5)의 해리상수는 종류수에 대한 값들이며, Cl^- 는 AgCl 로부터 서서히 방출되며, 촉매제 Ag_2SO_4 존재하에 염소의 산화는 불완전하고 변화가 많으므로 COD 값의 해석상에 많은 의혹을 갖게 한다. 따라서 자유 Ag^+ 이온의 농도를 상당량 증가시킴으로서 AgCl 의 이온화를 억제하려는 시도가 가능할 수도 있다.⁸⁾

2. 염소산화

실험적인 염소의 산화량을 산정하기 위하여 $\text{chemical}(\text{AgSO}_4, \text{HgSO}_4)$ 주입없이 $500 \sim 20,000\text{mg/l}$ 염세로 제조된 순수시료의 분석 결과를 Table 2에서 벌췌하여 Fig. 2에 옮겼다. 이론적으로 직선은 원점을 통과하므로 잔차 K_i 를 $a_{xi} - y_i$ 즉, ($y = ax$ 형의 1차식)로 놓고 ∂

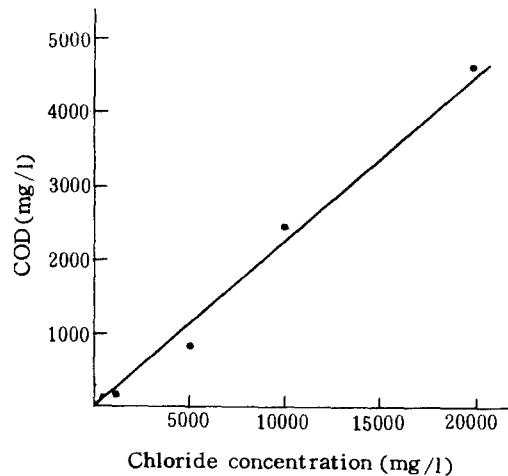


Fig. 2. COD due to various amount of NaCl

$(\sum k_i^2) / \partial a = 0$ 의 1계 미분항을 해석하여 a 를 구한 결과,

$$a = \sum x_i y_i / \sum x_i^2 = 0.2277 \dots \dots \dots (6)$$

이 되었다. 식(6)의 기울기에 의하여 염소이온 농도와 COD 값의 관계는

$$\text{COD}_U (\text{mg/l}) = 0.2277 \text{Cl}^- (\text{mg/l}) \dots \dots \dots (7)$$

이 된다. 이 값은 식(3)을 해석하여 얻은 이론적인 산화치와는 거의 유사한 값으로서, Ag_2SO_4 와 HgSO_4 가 주입되지 않은 상태에서 염소를 산화시켜 얻은 COD 값과 이론적인 산화치의 상대오차는 1.1%에 불과함을 보여주고 있다.

3. 불완전한 염소의 산화

Table 1의 (1) ~ (4) 항의 인자를 조작하여 얻은 결과가 Table 2에 나타나있다. 이 중에서 $0.25\text{N-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 과 0.1N-FAS 에 의하여 분석되지 않는 시료는 (5) 항의 1 N과 $1.25\text{N-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액으로 산화시켰다. Table 2의 결과를 종합하면 $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ 의 비가 증가할수록 COD 값의 안정화가 다소 명확해지고, 또한 Ag_2SO_4 과량 주입시에도 유사한 결과가

Table 2. COD due to Cl⁻ and ThOD in the presence of varying amounts of HgSO₄ and Ag₂SO₄.

		HgSO ₄ /Cl ⁻		Ag ₂ SO ₄ /Cl ⁻		Ag ₂ SO ₄ (mg)		ThOD		Cl ⁻ (mg/l)		Salt conc as Cl ⁻ (mg/l)				
		0	1/2	1	2	5/2	3	4	5	6	15/2	8	10	15	20	40
500	0	381								319	265			311	288	
	111		358						32	47	206	40		24	16	
	319			887												
	87				327				342							
	normal					111				358						
	0	444			405				358							
	190				142				79							
	358					397			350							
	181					204			189							
	0	850			—	—		872		560						
5000	879			693	677				220							
	762			762	683				197							
	961				747	630			189							
	460				548	532			244							
	379.5								244							
	0	—		—	—				87							
	2427			2081	1677				902							
	—			—	—				976							
	normal					946			837							
	2242				2177	824			769							
0/300	759	—		628	481				488							
	680			649	494				672							
	0	4553		3779	3439				—							
	—	—		—	—				2316							
	normal	3755		3494	3273				—							
	1518			911	649	587			921							
	0	—		347	355	347			510							
	—	—		—	—	—			430							
	20000									415						
										430						

나타내나, 정량적으로 비례하는 상관성을 보인다거나, 반드시 chemical이 과량 주입되어야 할 분명한 결과를 보여주고 있지는 않다. 유기물과 염소이온의 상호영향은 해석하기 난해한 복잡성을 갖고 있으며, 염소와 $HgSO_4$ 사이의 거동 및 염소와 Ag_2SO_4 사이의 거동도 매우 복잡하다. 배위금 안에 있는 염소이온은 Ag^+ 와 반응하여 $AgCl$ 침전을 형성하지 않으며,¹⁰⁾ Hg^{++} 의 거동은 $HgSO_4/Cl^- = 40$ 인 경우에도 완전한 염소이온의 억제를 보여주지 못한다.

이러한 관계들을 보충해 주는 결과가 Table 3, Table 4, Table 5에 나와있다. Table 3은 $HgSO_4/Cl^-$ 의 비가 10일때 각 염소이온

농도에 따른 염산시료(HCl)의 COD값으로서, 결과를 보면 Ag_2SO_4 의 사용이 전혀 무의미하게 나타나고 있으며, Table 4의 NaCl 함유시료의 경우에도 대부분 Ag_2SO_4 를 넣지 않은 실험분석 일수록 염소이온의 산화가 극소화되어 있다. Table 5는 reflux time의 변동에 따른 염소산화의 진행을 조사한 것으로서 (1)항의 수치는 FAS 소비량을, 나머지는 COD값을 표시한 것이다. 염소이온이 함유되어 있지 않은 시료의 경우에는 가열시간이 10분 이후부터는 거의 유사한 결과를 보이고 있으며, 염소이온이 함유되어 있는 시료의 경우는 오히려 chemical을 넣지 않은 (3)항의 결과가 reflux time 20분 이후부터 명확하게 나타나고

Table 3. Effect of variable amounts of Ag_2SO_4 on COD measurements of HCl ($HgSO_4/Cl = 10$)

Ag_2SO_4/Cl^-	Chloride conc. (mg/l)	500	1,000	5,000	10,000	20,000
0		14	65	137	47	126
normal		87	152	202	244	425
7.59				245	189	283

Table 4. Effect of variable amounts of Ag_2SO_4 on COD measurements of NaCl ($HgSO_4/Cl = 10$)

Ag_2SO_4 dosage (mg)	0	200	379.5	400	600	759	800	1000	1200	1400	1518
Chloride conc. (mg/l)											
500	40	103									
1,000	47	134									
5,000	47	286	286								
10,000	161	169		239	208	324					
20,000	380	302		247	355		263	251	251	340	242

Table 5. Development of chloride oxidation on reflux time

Reflux time (min.)		0	10	20	30	45	60	90	120	150
	$K_2Cr_2O_7$ (N)	$HgSO_4/Cl$	Ag_2SO_4 (mg)							
(1) $Cl = 0$	0.25	0	0	12.6	12.7	12.8	12.8	12.6	12.4	12.7
(2) $Cl = 20,000$	1.00	10	151.8	0	95	190	286	460	690	611
(3) $Cl = 20,000$	1.25	0	0	349	2,006	4,325	4,443	4,537	4,600	4,420
(4) ThOD = 300	0.25	0	151.8	70	273	273	273	297	297	289
										313

Table 6. Lists of revised calculations

	Revised calculation or value		remarks
Cripps & Jenkins	0.014 × Cl ⁻ conc.	(add 1g Ag ₂ SO ₄)	test volume 50 ml, HgSO ₄ /Cl = 10
	0.00082 × Cl ⁻ conc.	(no Ag ₂ SO ₄)	
Burns & Craig	COD = { $\frac{(a-b) N \times 8000 - 50 D}{V}$ } × 1.2		test volume 50 ml, HgSO ₄ /Cl = 10, add 1g Ag ₂ SO ₄
This study	COD = COD tested - 0.2277 Cl ⁻		test volume 10 ml, no use chemicals.

있다. chemical이 들어있는 (2)항의 경우를 보면 reflux time에 따라 계속적으로 COD값이 증가하고 있으며, 이는 형성된 HgCl₂와 AgCl 결정이 reflux에 의하여 해해리되어 자유Cl⁻ 이온을 방출하고, 염소의 완전한 억제를 방해하고 있기 때문이다.

IV. 비교고찰

COD분석시 염소이온의 저해를 방지하기 위한 연구가 많이 수행되었고, 개정된 보정식도 나타나게 되었다. 우선의 방법은 Ag₂SO₄로 전처리하여 염소이온을 AgCl로 제거한 후 분석하는 방법과 과량의 HgSO₄ 주입으로 HgCl₂, 침전물을 안정화시키는 방법등이 제시되었으나 모두 효과적인 방법이 되질 못했다.¹¹⁾ Craig의 연구와⁵⁾ Jenkins의 연구⁶⁾에서는 염소이온에 따른 보정식을 Table 6에서와 같이 발표하였으나, 본 연구의 결과를 토대로 볼 때 염소이온의 산화를 방지하기 위해서 주입된 chemical (HgSO₄, Ag₂SO₄)들은 오히려 복잡한 반응과정을 초래하여 정도 높은 COD값의 산정에 저해가 되었으며, 재현성에 의문을 갖게 했다. 또한 이 chemical들은 분석 후 폐액 중의 Hg⁺⁺와 Ag⁺가 배수구를 통하여 배출되므로 후처리의 필요성을 발생시키는 원인이 되기도 한다.¹²⁾

따라서 염소이온의 유무에 관계없이 COD분석시에는 chemical의 주입이 시행되어서는 안되고, 따로 염소이온의 농도를 실험적으로 산

정하여 보정해주는 방식이 가장 정확한 COD값의 판정임에 틀림없다. 본 연구에서 측정한 염소이온에 따른 산화보정치 (-) 0.2277 Cl⁻ (mg/l)를 COD계산에 추가하여 실제 COD값을 산정하는 것이 바람직하다.

V. 결 론

중크롬산에 의한 COD분석시 염소이온의 간섭작용에 대한 실험결과는 다음과 같다.

1. HgSO₄와 AgSO₄의 주입에 따라 염소이온이 다소 안정화되는 것은 확실하나, 정량적으로 산정할 수 없고, 상호간의 거동도 매우 복잡하여 재현성있는 COD값을 얻을 수 없다.

따라서 catalyst와 complexing agent로 사용되던 chemical을 실험에 사용하는 것은 혼란된 COD결과를 초래한다.

2. 염소이온의 산화에 따라 COD값은 변화되며, 그 보정량은 (-) 0.2277 Cl⁻ (mg/l)으로 산정된다.

3. COD분석시 chemical의 주입없이 산정된 COD_{tested}값에 염소산화에 따른 보정계수 (-) 0.2277 Cl⁻ (mg/l)를 추가하여 COD값을 산정한다.

즉, COD_{real} = COD_{tested} - 0.2277 Cl⁻ ... (8)

참 고 문 헌

1. Moore, W.A., Kroner, R.C., and Ruch-

- hoft, C.C., "Dichromate Reflux Method for Determination of Oxygen Consumed", *Jour. of Anal. Chem.* 21, 953, 1949.
2. Moore, W.A., Ludzack, F.J., and Ruch-hoft, C.C., "Determination of Oxygen-Consumed Values of Organic Wastes", *Jour. of Anal. Chem.* 32, 1297, 1951.
 3. Metcalf & Eddy, INc., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. McGraw-Hill, pp. 86-91, 1979.
 4. Medilia, A.I., "Test for Traces of Organic Matter in Water", *Jour. of Anal. Chem.* 23, 1318, 1951.
 5. Cripps, J.M., and Jenkins, D., "A COD Method Suitable for the Analysis of Highly Saline Wastes", *Jour. of WPCF*, 36(10), pp. 1240-1246, 1964.
 6. Burns, E.R., and Craig, M., "Correction for Chloride Interference in the Chemical Oxygen Demand Test", *Jour. of WPCF*, 37(12), pp. 1716-1721, 1965.
 7. *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*, 15th. ed., APHA-AWWA-WPCF, pp. 489-493, 1981.
 8. Sawyer, C.N., and McCarty, P.L., *Chemistry for Environmental Engineering*, 3rd. ed., McGraw-Hill, pp. 433-438, 1978.
 9. Dobbs, R.A., and Williams, R.T., "Elimination of Chloride Interference in the Chemical Oxygen Demand Test", *Jour. of Anal. Chem.* 35, 1064, 1963.
 11. Cameron, W.M., and Moore, T.B., "The Influences of Chloride on the Dichromate Value Test", *Jour. of Analyst(Brit.)*, 82, 677, 1957.
 12. Dean, R.B., Williams, R.T., and Wise, R.H., *Environmental Sci. and Technol.* 5, 1044, 1971.