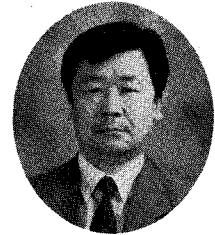


# 산소요구량 (Oxygen Demand)

(2)



文承洙

(고려환경기술(株) 상무이사, 환경관리(수질)기술사)

## 나. Permanganate Oxidation Method

우리나라의 수질오염공정시험 방법(환경처고시 제91-85호)으로 사용되고 있는 과망간산 칼륨에 의한 산화방법이다. 수질의 종류로서 담수와 해수로 구분하고 있고 담수의 경우 산성 100°C에서 그리고 해수의 경우에는 알칼리성 100°C에서 산화처리한다.

1992년 5월에 알칼리성 방법의  $KMnO_4$  용액의 농도를 0.01N에서 0.025N로 바꾸고 계산방법의 승수를 0.08에서 0.2로 변경하였다.

비교를 위하여 이 방법의 전문을 게재하였다.

H.S.Golterman 등에 의하면 염소이온 농도가 2000 mg/l 이상일 경우에는 standard method를 사용할 수 없으므로 이 방법을 사용하여 COD를 분석한다고 언급하였다.

### 수질오염공정시험법 중의 화학적 산소요구량(COD: Chemical Oxygen Demand)

● 산성 100°C에서 과망간산칼륨에 의한 화학적 산소요구량

#### 1. 측정원리

시료를 황산성으로 하여 과망간

산칼륨 일정과량을 넣고 30분간 수욕상에서 가열 반응 시킨다음 소비된 과망간산칼륨량으로부터 이에 상당하는 산소의 양을 측정하는 방법이다. 따로 규정이 없는한 해수를 제외한 모든 시료의 화학적 산소요구량은 이 방법에 따라 시험한다.

#### 2. 시험방법

300ml 등근바닥 플라스크에 시료 적당량(주1)을 취하여 물을 넣어 전량을 100ml로 하고 황산(1+2) 10ml를 넣고 황산은 분말 약 1g(주2)을 넣어 세계 흔들어 준 다음 수분간 방치하고, 0.025N-과망간산칼륨액 10ml를 정확히 넣고 등근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 수욕의 수면이 시료의 수면보다 높게하여 끓는 수욕중에서 30분간 가열한다.

냉각관의 끝을 통하여 물 소량을 사용하여 씻어준 다음 냉각관을 떼어 내고, 수산나트륨용액(0.025N) 10ml를 정확하게 넣고 60-80°C를 유지하면서 0.025N-과망간산칼륨용액을 사용하여 액의 색이 옅은 홍색을 나타낼 때까지 적정한다. 따로 물 100ml를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

$$COD(mg O / \ell) = (ba) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2V$$

a : 바탕시험 적정에 소비된 0.025N-과망간산칼륨용액(ml)

b : 시료의 적정에 소비된 0.025N-과망간산칼륨용액(ml)

f : 0.025N-과망간산칼륨용액 역가(factor)

v : 시료의 량(ml)

주 1) 시료의 양은 30분간 가열 반응한 후에 0.025N 과망간산칼륨액이 처음 첨가한 양의 50~70%가 남도록 채취한다. 다만 시료의 COD값이 10mg/l 이하일 경우에는 시료 100ml를 취하여 그대로 시험하며, 보다 정확한 COD값이 요구될 경우에는 0.025N 과망간산칼륨액의 소모량이 처음 가한 양의 50%에 접근하도록 시료량을 취한다.

주 2) 염소이온 200mg에 대한 황산은의 당량은 0.9g이다. 보통의 폐하수에서는 1g의 황산은을 넣으면 되나, 염소이온이 다량 함유한 폐수에서는 첨가량을 증가하여야 한다. 첨가되는 황산은은 염소이온과 반응하여 표면이 염화은에 의하여 피복되어 염소이온과

반응이 어려우므로 충분히 흔들어서 섞어야 한다. 일반적으로 염소이온과 당량 이상의 황산은이 있어도 산소소비량에는 영향이 없다.

비고) 염소이온을 다량 함유한 폐·하수시료의 경우에는 시료의 적당량(주 1)을 50ml 등근바닥플라스크에 취하여 물을 넣어 전량을 10ml로 하고 여기에 황산(1+2) 1ml와 황산은 분말 1g을 넣고 세계 흔들어서 다음 0.025N과망간산칼륨액 1ml를 넣어 이하 시험방법에 따라 실험한다. 단, 0.025N-수산나트륨의 첨가량은 1ml이며 적정은 마이크로 뷰렛을 사용한다. 이 방법은 염소이온농도 2%까지의 시료에 적용할 수 있다.

●알칼리성 100°C에서 과망간산칼륨에 의한 화학적 산소 요구량

### 1. 측정원리

시료를 알칼리성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 20분간 수욕상에서 가열반응 시키고 요오드화칼륨 및 황산을 넣어 남아있는 과망간산칼륨에 의하여 유리된 요오드의 양으로부터 산소의 양을 측정하는 방법이다. 일반적으로 해수 등 염소이온이 다량 함유된 시료에 적용한다.

### 2. 시험방법

300ml 등근바닥플라스크에 시료 25-50ml를 취하여 20% 수산화나트륨용액 1ml를 넣어 알칼리성으로 한다. 여기에 0.01N-과망간산칼륨액 10ml를 정확히 넣은 다음 등근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 수욕의 수면이 시료의 수면보다 높게 하여 끓는 수욕중에서 20분간 가열한다. 냉각관의 끝을 통하여 물 소량을 사용하여 씻어준 다

음 냉각관을 떼어 내고 10% 요오드화칼륨용액 1ml를 넣어 방냉하고 10% 황산용액 5ml를 넣어 유리된 요오드를 지시약으로 전분용액 2ml를 넣고 0.01N-티오황산나트륨용액으로 무색이 될 때까지 적정한다. 따로 시료량과 같은 양의 물을 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

$$\text{COD}(\text{mg O} / \ell) = (a-b)$$

$$\times f \times \frac{1000}{V} \times 0.08$$

a : 바탕시험 적정에 소비된 0.01N-티오황산나트륨용액(ml)

b : 시료의 적정에 소비된 0.01N-티오황산나트륨용액(ml)

f : 0.01N-티오황산나트륨용액 역가(factor)

v : 시료의 양(ml)

●알칼리성 100°C에서 과망간산칼륨에 의한 화학적 산소 요구량

### 1. 측정원리

시료를 알칼리성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣어 일정시간 가열반응시키고 요오드화칼륨 및 황산을 넣어 남아있는 과망간산칼륨에 의하여 유리된 요오드의 양으로부터 산소의 양을 측정하는 방법이다.

### 2. 시험방법

300ml 등근바닥 플라스크에 시료 25-50ml를 취하여 20% 수산화나트륨용액 1ml를 넣어 알칼리성으로 한다.

여기에 0.025N-과망간산칼륨액 10ml를 정확히 넣은 다음 등근바닥 플라스크에 냉각관을 붙이고 수욕의 수면이 시료의 수면보다 높게 하여 끓는 수욕중에서 60분간

**TOD는 수중에 존재하는 거의 모든 유기물질, 환원성 물질을 막론하고 총체적인 산소요구량을 검출할 수 있어서 standard method에 의해 검출되지 않는 벤젠, 피리딘 암모니아 등을 산화시켜 분석이 가능하고 반응은 촉매에 의한 연소반응을 기초로 한다.**

가열한다. 냉각관의 끝을 통하여 물 소량을 사용하여 씻어 준 다음 냉각관을 떼어 내고 10% 요오드화칼륨용액 1ml를 넣어 방냉하고 10% 황산용액 5ml를 넣어 유리된 요오드를 지시약으로 전분용액 2ml를 넣고 0.025N-티오황산나트륨용액으로 무색이 될때까지 적정한다.

따로 시료량과 같은 양의 물을 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

$$\text{COD}(\text{Oml} / \ell) = (a-b) \times f \times 1000 / V \times 0.2$$

a : 바탕시험 적정에 소비된 0.025N-티오황산나트륨액(ml)

b : 본 시험 적정에 소비된 0.025N-티오황산나트륨액(ml)

f : 0.025N-티오황산나트륨액의 역가(Factor)

v : 시료의 양(ml)

### 다. Rapid COD Test

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 약 2시간 Digestion을

시켜야 하는 Standard Method를 신속히 분석할 수 있도록 고안된 방법으로  $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4-Ag-SO_4$  용액을 넣어  $165^\circ C$ 에서 15분간 Digestion시켜 증류수로 희석하여 Ferrous Ammonium Sulfate (FAS)로 적정한다. 이 COD Test는 도시하수의 경우 standard method에 의한 방법의 약 65% 정도의 수치를 나타낸다 한다.

여러 폐수의 경우 각각의 성상에 따라 다르게 나타나지만 평균 Thod의 70% 정도가 얻어진다고 한다.

분석에 필요한 시간의 단축은 연속공정과 방류수의 수질을 즉시 파악하기 위하여 옛부터 계속고안되어 왔지만 결국 기기분석에 의한 방법 이외에는 크게 향상되지 못한 것도 사실이다.

#### 라. 기기분석에 의한 COD

일본에서 고안된 비색법 그리고 U.V.를 이용한 연속측정기 등을 현재 사용하고 있으나 신뢰성의 면에서 거의 수질의 변화 측정에만 도움을 줄뿐 절대량은 인정하지 못하는 것은 재현성과 오차의 범위에 문제가 있기 때문으로 보여진다. 미국의 Dow chemical에서 고안된 Agua Rator가 이러한 신뢰성의 면에서 상당히 우수한 것으로 보여지고 또한 기기자체의 가격 시험법면에서 거의 보급되지 않았지만 금후 적정법에 의한 오차 시험 폐액의 처리 등을 고려하면 시험실의 환경보전의 면에서도 이러한 기기분석 방법의 공정시험법화가 되어야 할 것으로 본다. 백금촉매가 장착된 전기로가 고온

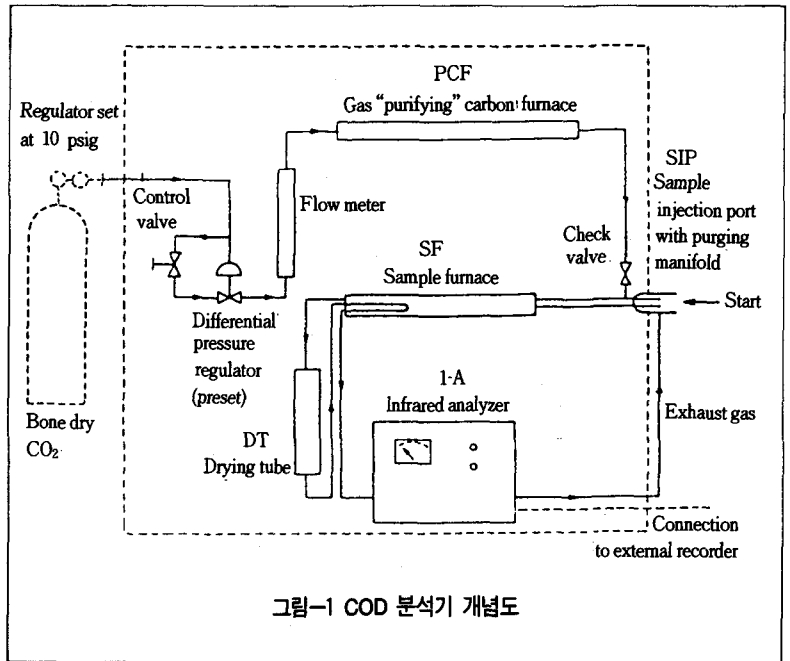


그림-1 COD 분석기 개념도

에서 sample이 통과하면서 발생한 탄산가스를 적의선 분석기가 탐지하여 소요된 산소량을 측정하는 방법으로 기기의 개략도를 그림-1에 나타내었다. 분석에 소요되는 시간은 2분으로 재현오차는  $\pm 3\%$  정도로서 standard method의  $\pm 15\%$ 에 비해 절대값에 가까운 수치를 항상 측정할 수 있다.

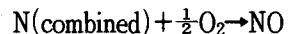
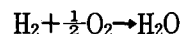
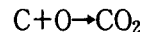
TOC(Total Organic Carbon) 분석 장치와 유사하나 산소요구량으로 나타나며 또한 분석에서 발생하는 대기 및 수질의 오염이 전혀 없는 방법이다.

#### III. 총산소요구량(Total Oxygen Demand TOD)

공정의 자동화 또는 연속운전의 monitoring이 가능하도록 하려면 개발된 Ionics model 225 TOD Analyzer를 예로 들면, 이는 단 3분만

에 분석이 가능하고 Agua Rator와 비슷한 시간이 소요된다. 이에 대한 개념도를 그림-2에 나타내었다.

TOD는 수중에 존재하는 거의 모든 유기물질, 환원성 물질을 막론하고 총체적인 산소요구량을 검출할 수 있어서 standard method에 의해 검출되지 않는 벤젠, 피리딘, 암모니아 등을 산화시켜 분석이 가능하고 반응은 아래와 같이 촉매에 의한 연소반응을 기초로 한다.



여기서 황화물은 황산화물로 산화되고 Carrier gas인 질소는 산화되지 않는다.

요소의 산화반응을 예를 들면  
 $2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$   
 $CONH_2 + 5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4NO + 4H_2O$

와 같아서 총괄적인 산화에 요하는 산소요구량으로 나타낸다. 물속에 존재하는 미량의 보통 이온들은 이분석에서 거의 방해가 없다고 한다.

#### IV. 생물화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand BOD)

BOD는 미생물에 의하여 분해 가능한 유기물함유량을 산소 요구량 지표로서 나타낸 것으로 통상 BOD는 두가지로 나타내는데 최종 BOD라고 알려진 ultimate BOD 즉  $BOD_u$  또는 20일 BOD로서  $BOD_{20}$ 으로 나타내는 것과 5일간 incubation 시켜서 얻은  $BOD_5$ 가 있는

데 통상 이론적인 검토에는  $BOD_{20}$ 을 사용하고 실제관리 및 측정에는 5일 BOD 즉  $BOD_5$ 를 사용한다.

$BOD_u/BOD_5$ 의 비는 최대 1.5에서 1.2까지 오염물질의 종류에 따라서 다양하다. 이 시험방법은 널리 알려져 있고 복잡한 과정이 많이 삽입되어 있으므로 생략한다. 근래 낙동강 수질에서 문제가 된 암모니아성 질소 등 세가지 형태의 질소는 BOD 측정에 상당한 변화를 주는데 이는 질산화에 다른 BOD uptake라 하며 그림-3과 같이 약 4일 이상의 incubation 시간 이후부터 질산화에 의한 BOD 즉 용존산소소비가 일어나서 이때 검출된 BOD는 탄소+질소 BOD로서 나타나게 된다.

진정한 의미에서 BOD는 아니지만 수질속에서 존재하는 질소의 전이에 따라서 측정되는 수치로서 이경우 질소의 세가지 형태 즉 Nitrite, Nitrate, 암모니아성을 측정해 볼 필요가 있다.

희석비율이 대단히 중요한 요소이고 PH 7.2로 유지시켜주어야 하는 것이 절대적인 조건이다. 질소에 의한 uptake 도표를 그림-3에 나타내었다.

● 산소요구량의 신빙도 및 자료의 이용방법

과망간산 칼륨에 의한 COD를 우리나라의 수질오염공정시험법으로 채택한 사유는 두가지로 미루어 볼 수 있다. 하나는 standard method의 변화를 감지하지 못하였거나 또 하나는 공업입국을 위하여 고의적으로 자체기준을 설정한 것으로 볼 수 있다.

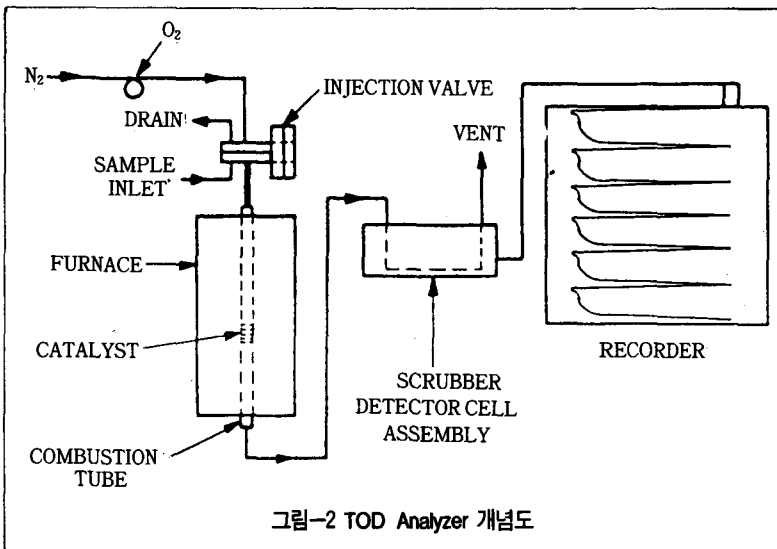


그림-2 TOD Analyzer 개념도

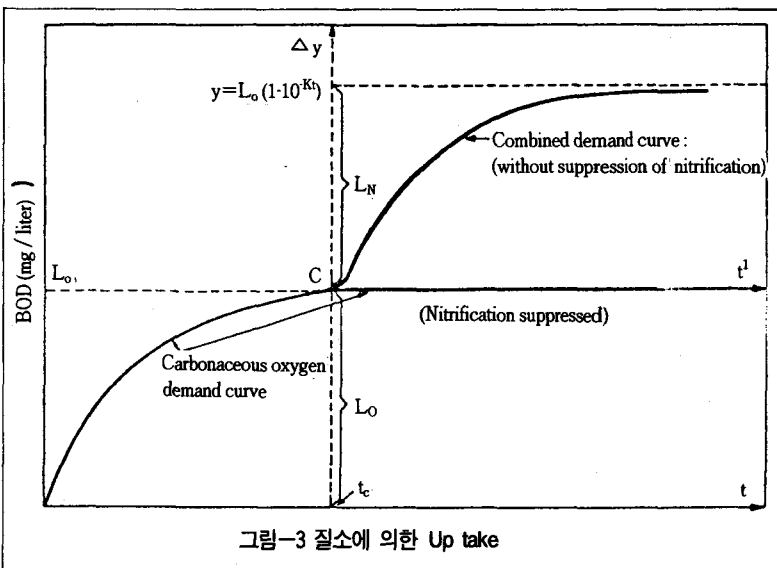


그림-3 질소에 의한 Up take

**만약 현 시점에서  
우리나라의 공정시험법을  
국제화에 맞추어 standard  
method로 전환하고  
현재의 규제능도를  
유지시킨다고 한다면  
지금부터 완전히 다른  
배출양상과 고도처리에  
온갖 시설이 동원되어야 할  
것이다.**

그러나 어쨌든 이 방법을 사용하는 입장에서 보면 외국인에게 새삼설명해야 된다는 번거로움과 자격지심의 문제가 있다.

세계적인 조류처럼 공해산업의 후진국으로의 파상적인 이전은 세계각지를 다양한 환경오염을 연쇄적으로 전이하고 있는 입장으로서 폐수와 오염물질의 종류가 COD 또는 산소요구량 만으로 논급하기는 태부족인 현실에서 그나마 기동처럼 산소요구량은 이를 버텨주고 있기에 과소평가해서는 안 될 것이다. 필자의 경험으로 COD<sub>cr</sub>/COD<sub>Mn</sub>이 10 이상인 경우도 수없이 겪었던 터라 COD의 허상을 인지하고 있지만 그래도 경제적인 분석지표로서의 어느 방법이던간에 COD 또한 소중한 것이다.

만약 현 시점에서 우리나라의 공정시험법을 국제화에 맞추어 standard method로 전환하고 현재의 규제능도를 유지시킨다고 한다면 지금부터 완전히 다른 배출양상과 고도처리에 온갖 시설이 동원되어

야 할 것이고, 업체에 부담되는 환경오염방지 비용의 증가로 인해 경쟁력 상실 또는 업계의 도산 등이 속출할 것으로 예상된다. 그러나 어느 뎡가는 넘어야 할 산이므로 지금부터 대비하여 두어야 할 것이다. 해외진출을 기하는 국내 방지시설 업체에서는 해외에서의 COD는 완전히 국내의 것과 다르다는 것 그리고 COD 처리를 위한 방법의 모색에 철저한 연구검토가 필요하리라고 본다.

그러나 소위 적정법에 의한 COD의 분석에는 양자모두 중금속, 그리고 산화제, 염의 배출이 필수적인 바 이러한 방법보다는 국내 전자산업기반을 이용한 Agua Rator와 비슷한 기기를 개발하고 법적인 뒷바침으로서 이를 장려 보급하면 적정법을 상쇄하는 2단 점프가 가능한 것이 되어 Green Round 등에서 유리한 고지를 점할 수 있는 것으로 사료되어 이의 개발을 제안한다.

근래 대기오염물질 배출규제 강화가 95년 초부터 예정되어 있어서 SO<sub>2</sub> gas의 세정시설 설치 개소가 증가하고 있는데 여기에는 COD 유발물질인 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>와 CaSO<sub>3</sub>가 배출되게 되므로 무기물에 의한 COD에도 눈을 돌려야 할 것이다. COD 즉 탈황폐수의 산소요구량은 24시간 이상 폭기 시켜야 약 90% 정도 감소되므로, 근래 부각된 사항으로 유의해야 할 점이다.

염소이온에 의한 COD증가 또한 무시 못하는 것으로서 염소이온이 수질오염공정시험법에 규정하고 있는 해수보다 높을 경우에는 반드시 알칼리성 100°C에서의

방법으로 전환시켜주어야 합리적일 것이다. 염료제로 폐수 또는 E-poxg 수지 폐수는 감축 10% 이상의 소금을 함유하고 있는데 이의 영향을 무시하여 행정의 편의만을 기해서는 안 될 것으로서 Green Round에 대비한 대책수립시에 합리적인 시험법의 정비 또한 관계 당국의 철저한 검토가 이루어져야 할 것이다.

## V. 결 어

산소요구량을 항목별로 검토하여 보았다. 가장 기본적인 사항임에는 식자외에는 이 부분에 전혀 관심이 없었던 것으로 보아 이 부분의 좁은 시야를 넓혀주는데 다소나마 기여하는 계기가 되었으면 하는 바램이다.

1994년은 국제화의 시작이고 Green Round의 태풍이 밀려올 것으로 예상하면서 별로 할 것이 없다고 생각되어지는 현실에서 아주 조그만 부분에서부터 하나씩 정비하여 나가는 것이 우리의 올바른 자세라고 사료된다.

환경문제 해결한다고 무조건 반대하는 것은 자기의 등뒤로 비수를 타고 들게하는 현명하지 못한 방법으로 속속들이 이해하고 자기 후손에게 미치는 영향과 당장의 문제를 항상 조화시켜 가면서 적절한 예산을 쓰고, 이를 해결하려고 해야 할 것이며 수면에 부각된 문제보다 빙산의 바다 밑에 떠있는 얼음의 크기가 더크다는 것을 염두에 두면서 낙동강물의 빠른 수질회복을 위해 기구한다.

KET 여러분의 협조에 감사한다.