

아질산 이온이 COD分析에 미치는 影響에 關한 研究

環境生態科

李 東 植 · 韓 圭 文 · 李 尚 壽

金 斗 來 · 孫 秉 穆 · 金 周 亨

Studies on the effect of NO_2^- on the COD analysis

Division of Environment Ecology

Dong Sig Lee, Kyu Moon Han, Sang Su Lee

Doo Rae Kim, Byeong Mog Son and Joo Hyung Kim

= Abstract =

This study was performed to investigate the effect of NO_2^- on COD, and the repression action of NO_2^- by repression agent. The results were follows.

1. The increase of COD was 0.34mg/l corresponding to NO_2^- 1mg/l on COD variation according to the increase of NO_2^- .
2. On removal of NO_2^- , sufficiency of NaN_3 and $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ corresponding to NO_2^- 1mg/l were 1.53mg/l, 2.20mg/l respectively, and these were 110.9%, 106% of theoretical value.
3. The effect of removal on NO_2^- of NaN_3 and $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ was all excellent, but the effect of removal on NO_2^- decreased when NaN_3 was added more than theoretical equivalent.

緒 論

汚染된 工場廢水, 生活下水 및 河川水 등의 有機汚染 指標로서 BOD나 COD, TOC 등이 많이 利用되고 있으나 一般의 으로 가장 많이 利用되는 有機物 測定法은 BOD와 COD分析을 들 수 있다^{1,2)}. BOD분석은 毒性이 강한 産業廢水 等에서는 好氣性 微生物의 增殖에 阻害를 받아 正確한 값을 얻을 수 없으며 檢出期間이 길다는 점 에서 連續的으로 放出되는 廢水나 生活下水에 대한 迅速한 措置가 어렵다³⁾. 이에반해 과망간산칼륨의 還元에 의한 COD分析(酸性酸化法)은 1時間 內로 有機物의 신속한 檢出이 可能하며 산성과망간산칼륨(KMnO_4)에 의

한 COD分析은 大部分의 有機物을 理論值의 60%~80% 정도 酸化시킬 수 있는 能力이 있으나^{4,5)} NH_4^+ , NO_2^- , 無機物(철이온, 황화물), halide(염화물, 브롬화물, 요 드화물), benzen 등이 試料 內에 含有되어 있을 때 妨害를 받게 된다^{1,6,7,8)}. 近來에 이러한 妨害 作用을 最少化하기 위한 研究가 끊임없이 進行되어 왔으며 特히 一般汚水나 廢水中에 쉽게 함유될 수 있는 아질산이온 (NO_2^-)과 COD의 相關關係에 對한 研究가 水野 勝 等⁹⁾에 의해 이루어져, 아질산이온을 含有하고 있는 排水는 實在보다 높은 COD值를 나타내는 것으로 報告된 바 있다. 이에 著者 等은 아질산이온(NO_2^-)이 COD에 미치는 影響을 段階別로 測定하여 아질산이온의 濃度別 妨害 程度 및 化學的 抑制劑^{10,11)}에 의한 妨害作用의 抑制效果

를 試驗하여 COD測定에 正確도를 기하고자 本 研究를 實施하였다.

材料 및 方法

1. 試液調製

1) 아질산이온 標準液

아질산나트륨(NaNO_2)을 蒸溜水에 녹여 아질산이온으로 100mg/l 되게 調製한 후 稀釋하여 使用하였다.

2) 아지드나트륨 및 설파민산

아지드나트륨(NaN_3) 및 설파민산(NH_2OH)을 증류수에 녹여 각각 100mg/l 되게 調製한 후 稀釋하여 使用하였다.

3) COD標準液

글루코오스(glucose)를 蒸溜水에 녹여 1000mg/l 되게 調製한 후 稀釋하여 使用하였다.

2. 試驗方法

1) 아질산이온의 COD測定

아질산나트륨 용액의 COD를 水質汚染 公定試驗法에 따라 測定하여 아질산이온의 濃度別(0-30mg/l) COD값을 檢討하였다.

2) 아질산이온의 抑制效果 試驗

아질산이온의 化學的 抑制劑로 알려진 아지드나트륨과 설파민산을 一定濃度の 아질산나트륨 溶液(아질산이온 30mg/l)에 各 濃度別로 添加하면서 COD를 測定하여 아질산이온의 抑制效果를 觀察하고 아질산이온의 除去를 위한 抑制劑 投入의 適量을 產出하여 理論値와 比較하였다.

3) 아질산이온이 COD변화에 미치는 影響과 抑制樣相 檢討

아질산이온이 COD상승에 미치는 影響과 억제제에 의한 抑制樣相을 검토하고자 COD標準液(100mg/l)에 아질산이온을 一定量(30mg/l) 添加하여 COD변화를 관찰하고 억제제를 濃度別로 添加하면서 COD를 測定하여 아질산이온의 抑制樣相을 理論値와 比較 檢討하였다.

結果 및 考察

1. 아질산이온의 COD測定

아질산나트륨 溶液의 COD를 測定하여 아질산이온의 濃度別 COD值를 檢討하고자 試驗方法 1)에 따라 試驗

하고 結果를 Fig. 1에 나타내었다. 아질산이온의 酸化反應은 다음 式과 같다.



試驗結果 아질산이온의 濃度 增加에 比例하여 아질산이온이 나타내는 COD值는 直線的으로 增加하였으며, 아질산이온 30mg/l(아질산성질소로서 9.4mg/l)의 COD值가 10.1mg/l로 나타나 (1)式에서 아질산이온의 酸化反應에 의한 COD 理論値인 10.4mg/l의 97.1% 水準이었다. 이는 과망간산칼륨에 의해 溶液內의 아질산이온이 97.1% 酸化되고 있음을 보여주며, 이 試驗에서 아질산이온 1mg/l는 0.34mg/l의 COD值를 나타내었다.

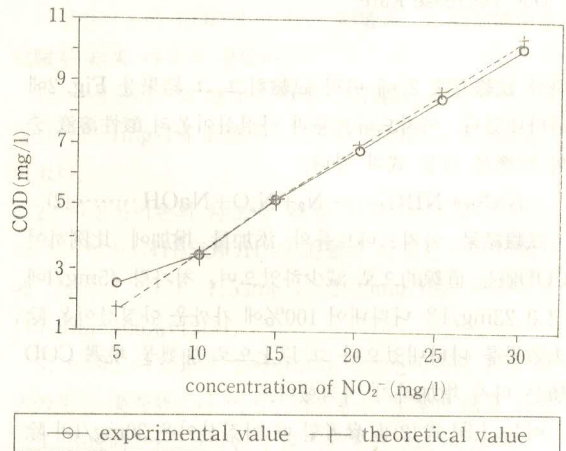


Fig. 1. COD value on standard solution of NO_2^- .

Table 1. COD value on NO_2^- .

Concentration of NO_2^- (mg/l)	COD (mg/l)
0	0
5	2.5
10	3.5
15	5.2
20	6.8
25	8.5
30	10.1

2. 아질산이온의 抑制效果試驗

1) 아지드나트륨에 의한 抑制效果

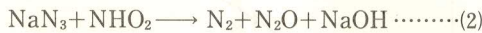
아질산이온 30mg/l(COD 10.1mg/l) 溶液을 試料로 하여 아지드나트륨(NaN_3) 0~60mg/l을 濃度別로 添加

Table 2. Effect of repression of COD on NO₂⁻ by repression agent.

Concentration of repression agent (mg/l)	NaN ₃		NH ₂ SO ₂ OH	
	COD (mg/l)	D.R. (%)	COD (mg/l)	D.R. (%)
0	10.2	0	10.2	0
10	7.7	24.6	8.7	13.9
20	5.3	48	6.6	34.7
30	3.1	69.6	4.8	52.5
40	0.9	91.2	3.7	63.4
50	1.3	87.3	2.0	80.2
60	6.2	39.2	0.8	92.1
70	7.9	22.5	0.1	99
80			0.1	99

D.R: Decrease Rate

하여 試驗方法 2)에 따라 試驗하고 그 結果를 Fig. 2에 나타내었다. 아지드나트륨과 아질산이온의 酸性溶液 中의 反應은 다음 式과 같다.



試驗結果 아지드나트륨의 添加量 增加에 比例하여 COD値는 直線의 으로 減少하였으며, 첨가량 45mg/l에서 0.23mg/l을 나타내어 100%에 가까운 아질산이온 除去效果를 나타내었으나 그 以上으로 加했을 境遇 COD値는 다시 增加하기 시작했다.

이는 上記 式 (2)를 參考할 때 아질산이온 30mg/l의 除去에 必要한 아지드나트륨의 理論値인 42mg/l와 類似한 값이며, 아질산이온 除去時 適量 以上으로 아지드나트륨을 添加할 경우 오히려 COD의 原因이 되어 COD 除

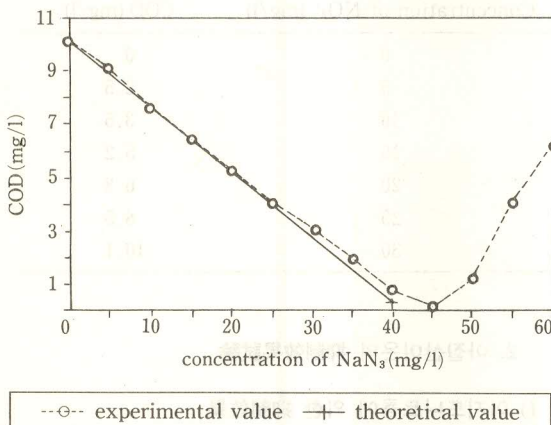


Fig. 2. The variation of COD value on standard solution of NO₂⁻ by addition of NaN₃.

去效果를 減少시키는 要因으로 作用되었다. 이와같은 事實은 Fig. 4에서와 같이 溶液 內에서 아지드나트륨 자체가 나타내는 COD값에 의한 것으로 思料되며, 아질산 이온 1mg/l에 對應하는 아지드나트륨은 1.5mg/l이었다.

2) 설파민산에 의한 抑制效果

아질산이온 30mg/l(COD 10.1mg/l)의 溶液을 試料로 하여 설파민산(NH₂SO₂OH) 0~100mg/l을 濃度別로 添加하여 試驗方法 2)에 따라 試驗하고 그 結果를 Fig. 3에 나타내었다. 설파민산과 아질산이온의 酸性溶液 中의 反應은 다음 式과 같다.

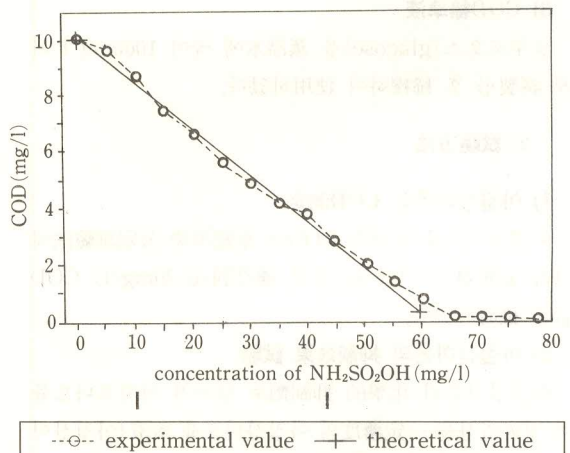


Fig. 3. The variation of COD value on standard solution of NO₂⁻ by addition of NH₂SO₂OH.

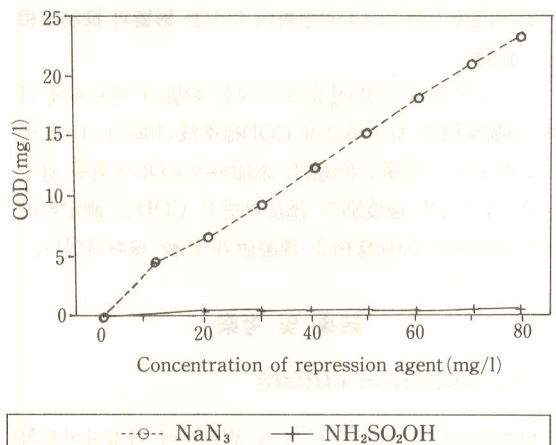
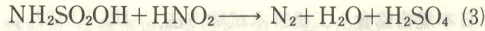


Fig. 4. COD value on solution of repression agent.



시험결과 설파민산의添加量 増加에 比例하여 COD치는 直線的으로 減少하여 添加量 65mg/l에서 0.15mg/l를 나타내어 100%에 가까운 除去效果를 나타내었으며, 그 以上 加해도 COD치는 變함없이 거의 一定한 값을 유지했다. 上記式 (3)을 參考할 때 이 結果는 아질산이온 30mg/l의 除去에 必要한 설파민酸의 理論值인 62mg/l과 類似한 값이다.

別途로 설파민산의 COD를 測定한 結果 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 80mg/l까지는 COD值를 거의 나타내지 않았다. 이는 아질산이온 除去時 適量 以上으로 설파민산을 加해도 COD值를 一定한 水準으로 維持시키는 要因으로 思料되며 아질산이온 1mg/l에 對應하는 설파민산은 2.17mg/l이었다.

3. 아질산이온이 COD變化에 미치는 影響과 抑制 樣相

아질산이온이 COD변화에 미치는 影響과 抑制劑에 의한 아질산이온의 抑制樣相을 檢討하고자 COD標準液 (100mg/l)을 試料로 하여 試驗方法 3)에 따라 試驗하고 結果를 Fig. 5에 나타내었다. COD標準液 100mg/l에 아질산이온 30mg/l을 添加했을 境遇 COD는 109.8mg/l로 9.8mg/l가 上昇되어 試驗 1)에서 아질산이온의 濃度別 COD값을 檢討한 結果와 비슷한 傾向을 나타내고 있으며, 아질산이온에 의한 COD값의 增加 외에 다른 上昇效果는 없었다.

여기에 아지드나트륨과 설파민산의 添加量에 比例하

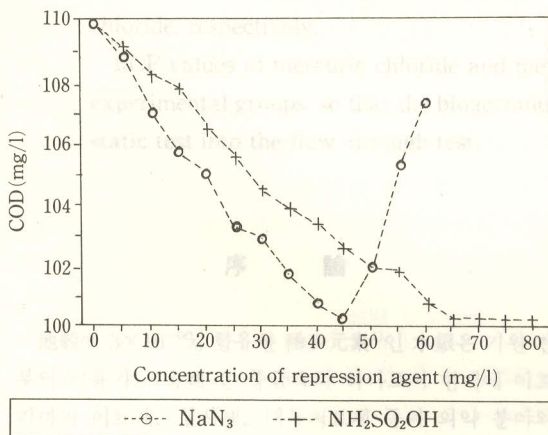


Fig. 5. The variation of COD value on NO_2^- of COD standard solution by addition of repression agent.

여 COD치는 直線的으로 減少하여 아지드나트륨 46mg/l, 설파민산 66mg/l에서 아질산이온이 거의 除去되어 COD值는 각각 100.21mg/l, 100.14mg/l로 억제제 投入前의 水準으로 還元되었다. 이러한 結果로부터 아질산이온의 抑制를 위한 아지드나트륨과 설파민산의 實驗 適量은 아질산이온 1mg/l에 대하여 각각 1.53mg/l, 2.2mg/l이었으며 이는 式 (2), (3)으로부터 求한 理論值인 1.38mg/l, 2.06mg/l 보다 다소 높게 나타났다. 抑制劑를 必要한 適量 以上으로 添加했을 境遇에는 試驗 結果 2와 같은 傾向을 나타내었다.

結 論

아질산이온이 COD에 미치는 影響과 그 抑制樣相을 試驗한 結果 다음과 같았다.

1. 아질산이온의 増加에 따른 COD變化에 있어서, 아질산이온 1mg/l에 對應하는 COD 增加値는 0.34mg/l이었다.
2. 아질산이온의 除去를 위한 아지드나트륨(NaN_3)과 설파민산($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$)의 適量은 아질산이온 1mg/l에 對하여 각각 1.53mg/l, 2.20mg/l로 이론치의 110.9%, 106%이었다.
3. 아지드나트륨과 설파민산의 아질산이온에 對한 除去效果는 優秀했으나 아지드나트륨을 理論的 適量 以上으로 添加時 아질산이온의 除去效果는 減少되었다.

參 考 文 獻

1. 金種奎, 金南天, 閔達基: COD分析時 鹽素이온의 干涉作用에 關한 研究, 15: 34(1989).
2. Metcalf and Eddy, INC., Waster water Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. Mcgraw Hill, p. 87 (1979).
3. 浦野紘平: 活性炭 吸着法によるCOD除去. 用水と廢水, 22: 1154(1980).
4. 宇野源太: 化學酸化法とCOD除去およびその問題點. 用水と廢水, 22: 1148(1980).
5. 太田立男: 有機汚染指標に關する研究(特にCODについて). 水處理 技術, 14: 665(1973).
6. A.P.H.A.: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 18th, 5: 6(1992).
7. Moore, W.A., Ludzack, F.J., and Ruchhdf, C.C., "Determination of oxygen consumed values of organic wastes" Jour of anal. Chem 32: 1297(1951).

8. Byung R. Kim: "Effect of ammonia on COD analysis" WPCF, 61 : 615(1989).

9. 小林 進, 藤本義典: し尿処理場 排水のCODに及ぼす色度と亜窒酸イオンの影響. 用水と廢水, 25 : 275 (1983).

10. 日本規格協會: 工場排水試験方法. JIS K0102, p. 16 (1974).

11. 조영일, 이수구, 정연규, 박영규: 廢棄物, 水質污染 公正試驗法. 東和技術, p. 157(1992).

編 集

이 글에서는 COD에 대한 암모니아의 영향을 조사하고, 암모니아의 영향을 줄이기 위한 방법을 연구하였다. 암모니아는 COD 측정 시 1mg/L의 암모니아는 1mg/L의 COD를 증가시킨다. 암모니아의 영향을 줄이기 위해 10%의 H₂SO₄를 첨가하여 암모니아를 중화시키면, COD 측정값이 정확해진다. 암모니아의 영향을 줄이기 위한 다른 방법으로는 암모니아를 산화시키는 방법도 있다.

文 献 考 査

1. 小林進, 藤本義典: 排水中のCOD測定に及ぼす色度の影響. 用水と廢水, 25 : 275 (1983).

2. Mitchell and Eddy, INC. Water water Engineering Treatment. (Newark, Newark Hill, p. 61 (1970).

3. 高野純平: 汚水処理 設備設計によるCOD測定. 排水と廢水, 22 : 1154 (1980).

4. 宇野新太郎: 色度とCOD測定との関係. 排水と廢水, 22 : 1148 (1980).

5. 太田立夫: 有機物含有率に関する研究(第1報) COD測定. 水環境技術, 14 : 682 (1973).

6. A.P.H.A.: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th ed. (1992).

7. Moore, W.A., Luskick, F.L. and Kuchel, G.C.: Determination of oxygen consumed values in organic waste. Jour. of anal. Chem. : 1971 (1971).

암모니아는 COD 측정 시 1mg/L의 암모니아는 1mg/L의 COD를 증가시킨다. 암모니아의 영향을 줄이기 위해 10%의 H₂SO₄를 첨가하여 암모니아를 중화시키면, COD 측정값이 정확해진다. 암모니아의 영향을 줄이기 위한 다른 방법으로는 암모니아를 산화시키는 방법도 있다.

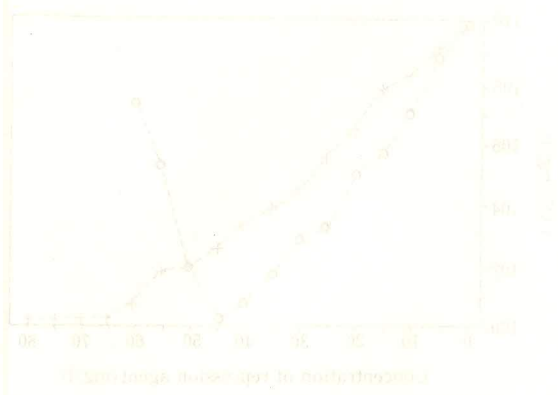


Fig. 2. The relation of COD value on NH₄-N of COD reduced relation by addition of regression agent.