

※ Organics $\left\{ \begin{array}{l} \text{natural organics} \cdots \text{자연 유기체의 부패 생성물} \\ \text{synthetic organics} \cdots \text{폐수의 배출과 농업활동} \end{array} \right.$

Dissolved organics $\left\{ \begin{array}{l} \text{Biodegradable} \rightarrow \text{「BOD」 측정} \\ \text{non-biodegradable (refractory)} \end{array} \right.$

※ BOD (Biochemical Oxygen Demand)

i) BOD는 20°C 일정한 밀폐용기에서 소비한 산소량으로부터 계산한다.

$$BOD = \frac{DO_I - DO_F}{P}$$

DO_I : initial dissolved oxygen concentration
 DO_F : final DO concentration [mg/L]
 P : sample 量의 fraction in 300ml 용기

$\left\{ \begin{array}{l} BOD_5 \\ BOD_u \cdots \text{ultimate} \end{array} \right.$

ii) 빛을 차단 \cdots algae 번식으로 O₂ 생성 방지

iii) micro-organism에 의한 유기질 소비속도 = 유기물의 산소 당량 소비속도

$$-\frac{dL}{dt} = KL \quad \text{-----} \textcircled{1}$$

· 1st order reaction

· K : 반응속도상수 [θ^{-1}]

· L : 용기 중의 oxygen equivalent of the organics

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0 \quad L = L_0 \\ t = t \quad L = L \end{array} \right.$$

① 式을 적분

$$\int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = - \int_0^t K dt$$

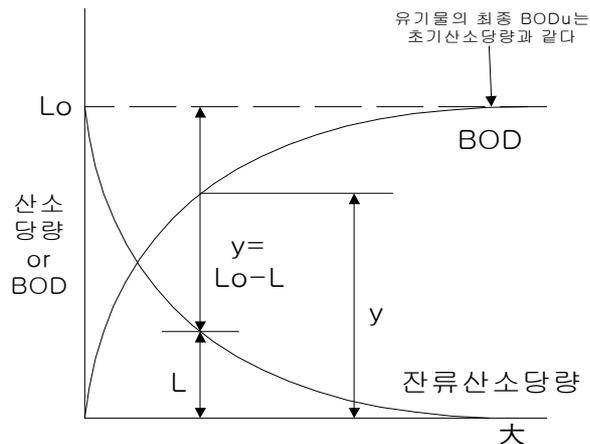
$$\ln L - \ln L_0 = -Kt$$

$$\ln \frac{L}{L_0} = -Kt$$

$$L = L_0 \exp(-Kt)$$

BOD definition에 따라

$$BOD(y) = L_0 - L = L_0 \{1 - \exp(-Kt)\} \text{ 또는 } y = L_0(1 - 10^{-Kt})$$



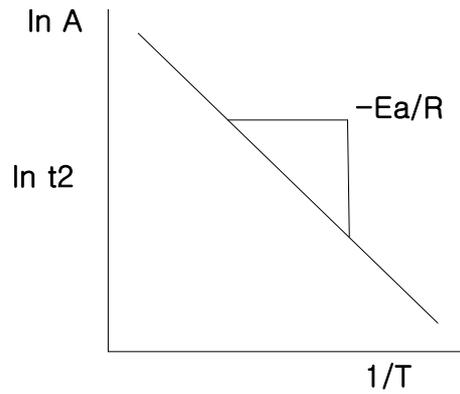
Arrhenius eq 에 의한 K의 보정 (Temperature 의 영향)

$$K_T = A \exp(-E_a/RT)$$

$$K_{20} = A' \exp(-E_a/RT_{20})$$

$$K_T = K_{20} \Theta^{T-20} \quad \text{"Van't Hoft - Arrhenius model"}$$

$$\Theta = \frac{A}{A'} \exp\left\{ \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T \cdot T_{20}} \right\}$$

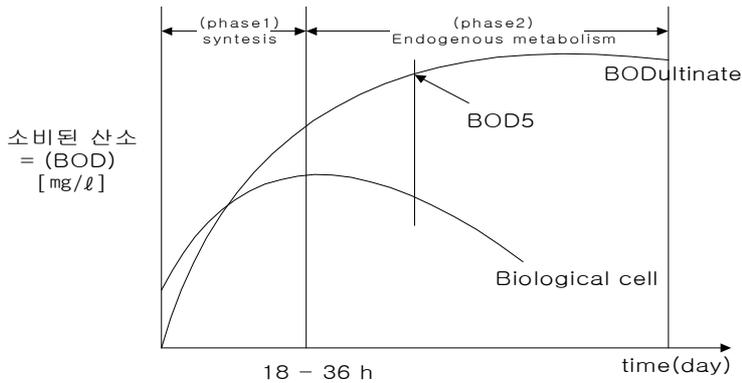


$$\ast \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad \text{" Van't Hoft equation "}$$

K : thermodynamic equilibrium constant

$\Delta_r H^\ominus$: standard molar (reaction) Enthalpy

※ BOD bottle 에서의 반응 現象 (BOD₅ 의 문제점)



- i) phase 1에서의 oxygen utilization rate가 phase 2 보다 10~20배 가량 크다
- ii) 신속하게 생분해되는 물질(ex. sugar)을 포함하는 폐수는 18~36시간 이내에 substrate assimilation 에 많은 oxygen demand를 나타내고 다음 단계는 완만한 내생 호흡에 따른 산소 소비속도를 나타낸 것이다.
- iii) BOD₅ 에 대한 BOD₁ 의 분석치로부터 폐수 중의 organic 성분이 얼마나 적절한 biodegradable 인가를 평가 할 수 있다.

※ 産業廢水의 BOD

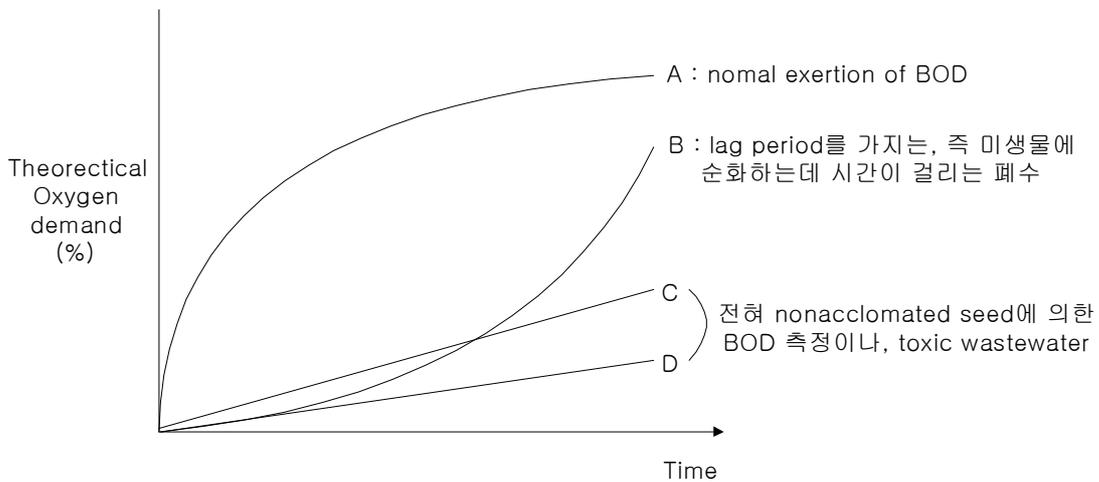


그림. Industrial wastewater의 BOD 곡선의 특징

- i) 대부분의 산업폐수는 미생물에 의해 oxidation 되기 어렵기에 특정의 폐수에 acclimated 된 bacteria seed (細菌種)이 필요하다.
- ii) 그렇지 않으면 lay period가 생겨 BOD₅ 가 하지 않다

※ non-biodegradable organics

i) 생분해가 아주 천천히 일어난다. ... Tannic acid (poly phenol의 유기 화합물)

lignic acid

cellulose, (phenol) 등은 일반적으로

refractory로 간주한다.

ii) 생분해가 전혀 되지 않는다.

ex) · 특히 강한 결합의 polysaccharide

· benzene structure (세제의 alkyl benzene sulfonate, ABS)

㉠ 'ABS'는 surfactant로서 거품을 일으키고, colloid 입자를 안정화시킴으로서 turbidity를 증가시킨다.

㉡ petroleum 및 refining 공정에서 발생하는 benzene 함유 유기화합물

iii) 균에 독성을 나타내는 organics

· organic pesticide (유기 살충제 - chlorinated hydrocarbon(aldrin, dieldrin, endrin, lindane))

herbicide (제초제 - chloro-phenoxy (2-4 dichloro phenoxy-acetic acid,

2,4,5 trichloro-phenoxy-propionic acid))

· some industrial chemical

· 염소 - hydrocarbon compound

ex) trichloro ethylene, tetrachloro ethylene

iv) non-biodegradable organics 의 분석법

㉠ COD (chemical oxygen demand)

㉡ TOC (Total organic carbon)

㉢ gas chromatography ... specific organic compound

v) COD 분석은 aromatic 성분을 제외한 organic에 유의하다

㉠ 즉 폐수중에 aromatic 성분이 없을 때 COD = THOD(theoretical oxygen demand)

㉡ biodegradable wastewater에서 $COD = \frac{BOD_u}{0.92}$

non-biodegradable organic 농도 = $COD - \frac{BOD_u}{0.92}$

< COD 분석법 >

- i) 산성용액에서 중크롬산염 (dichromate, $K_2Cr_2O_7$) 또는 과망간산염 ($KMnO_4$) 으로 산산시켜 구한다. $COD_{Cr} > COD_{Mn}$
- ii) 황산은 또는 질산은을 촉매로 사용하면 대부분의 유기물 92%를 잡아 낼 수 있다.
- iii) COD는 생분해성과 비생분해성 유기물을 함께 잡을 수 있다.

example 폐수농도는 다음과 같다

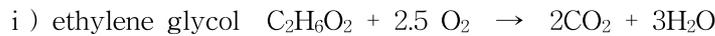
150 mg/L ethylene glycol (C_2H_6O)

100 mg/L phenol (C_6H_6O)

40 mg/L sulfide (S^{2-})

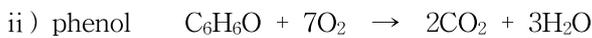
125 mg/L ethylene diamine hydrate ($C_2H_{10}N_2O$) (완전한 nonbiodegradable)

(a) COD를 求.

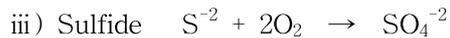


$$COD = \frac{2.5 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_2H_6O_2} \left[\frac{32 \text{ g } O_2}{\text{mol } O_2} \right] \left[\frac{1 \text{ mol } C_2H_6O_2}{62 \text{ g } C_2H_6O_2} \right] \times 150 \text{ mg} / LC_2H_6O_2 = 194 \text{ mg} / LO_2$$

(필요한 O_2)



$$COD = \frac{7(32)}{94} \times 100 \text{ mg} / LC_6H_6O = 238 \text{ mg} / LO_2$$



$$COD = \frac{2(32)}{32} \times 40 \text{ mg} / LS^{-2} = 80 \text{ mg} / LO_2$$



$$COD = \frac{2.5(32)}{78} \times 125 \text{ mg} / LC_2H_{10}N_2O = 128 \text{ mg} / LO_2$$

"non-biodegradable organic"

$$\begin{aligned} \text{Total COD} &= 194 + 238 + 80 + 128 \\ &= 640 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

(b) TOC를 求

$$\text{i) ethylene glycol } \frac{C_2H_6O_2 \text{中 } C \text{분자량}}{C_2H_6O_2 \text{ 분자량}} \times 150 \text{mg} / \ell = \frac{24}{62} \times 150 = 58 \text{mg} / \ell$$

(C₂H₆O₂)

$$\text{ii) phenol } \frac{24}{78} \times 100 \text{mg} / \ell \quad C_6H_6O = 77 \text{mg} / \ell$$

(C₆H₆O)

$$\text{iii) ethylene diamine } \frac{24}{78} \times 125 \text{mg} / \ell \quad C_2H_{10}N_2O = 39 \text{mg} / \ell$$

(C₂H₁₀N₂O)

$$\text{Total TOC} = 58 + 77 + 39 = 174 \text{ mg} / \ell$$

(c) BOD₅를 求하시오 (단 K₁₀=0.2/day)

$$\text{biodegradable organic에 대하여 } COD = \frac{BOD_u}{0.92}$$

$$BOD_u = (194 + 238 + 80) \times 0.92 = 471 \text{ mg} / \ell$$

$$BOD_5 = BOD_u \{1 - 10^{(-Kt)}\}$$

$$= (471)\{1 - 10^{(-0.2 \times 5)}\}$$

$$= 424 \text{ mg} / \ell$$

(d) 생물학적 처리 후 BOD₅ = 25 mg/ℓ 이었다. COD를 예측하라. (K₁₀ = 0.1/day)

$$BOD_u = \frac{BOD_5}{\{1 - 10^{(-0.1 \times 5)}\}} = 36 \text{mg} / \ell$$

$$\text{biodegradable organic에 대한 } COD = \frac{BOD_u}{0.92} = \frac{36}{0.92} = 39 \text{mg} / \ell$$

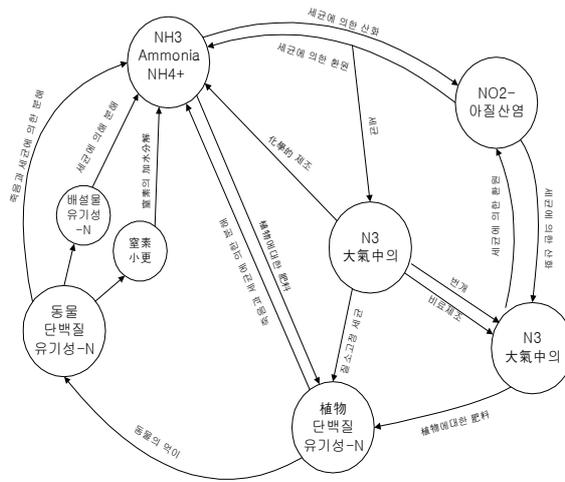
총 COD = 분해성 + 비분해성

$$= 39 + 128 \text{ (a의 ii) ethylene diamine hydrate) + residual byproducts}$$

↓

if nondegradable organic을 호기성 생물학적 ← i) 유기물의 생물분해에 의한 부산물
처리를 했을 경우 유입 COD < 유출 COD 인 ii) 미생물의 외생호흡에 발생하는 부유물
경우가 있다.

2 - 14 Nutrients

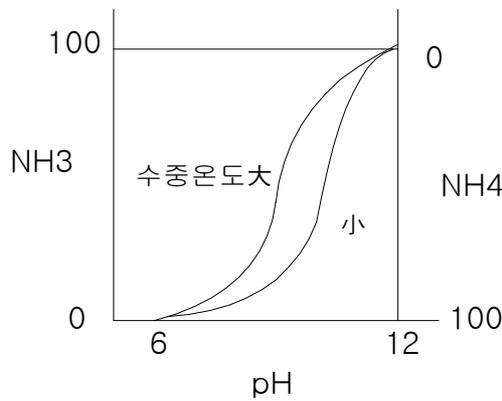


↑
 동식물의 死體 및 배설물로서 질소화합물의 일반 名



NH₃, NH₄⁺ : ammonia nitrogen 질소화합물 중에서 가장 환원된 형태

iii) 반응식 ① 에서 NH₃, NH₄⁺ 의 존재량을 온도, pH에 따른다.



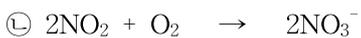
iv) 질산화 과정 (nitrification) ... 호기성 조건에서

NH₃ → NO₂⁻ → NO₃⁻ 로 산화하는 과정



"nitrosomonas group"

NO₂⁻ (아질산염, nitrite)

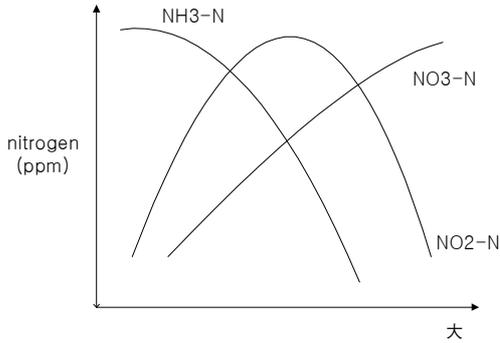


"nitrobacter group"

NO₃⁻ (질산염, nitrate)

v) 탈질화과정 (denitrification) ... 혐기성 下에서 NO₃⁻ → NO₂⁻ → N₂ 로 환원되는 과정

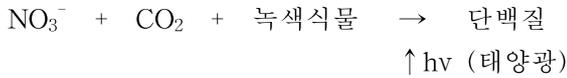
※ 위생적 指標



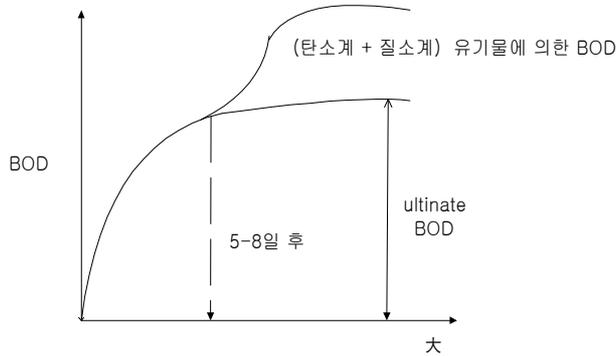
i) 질소화합물로 방금 오염된 물은 유기성 및 암모니아 性 nitrogen 형태로 존재하며 위험성이 크다.

ii) 하천에서 NO₃-N 형태의 nitrogen은 오래 전에 오염된 것으로 위험성은 적다

iii) But, 질산염은 식물에 흡수되어 조류(algae)의 번식



※ 질소계 유기물에 의한 BOD의 변화



※ 폐수 중의 N 제거

(미처리) 폐수 중 우세한 질소 형태는 organic - N 과 NH₃-N 형태이다.

i) air stripping

㉠ 대부분의 2차처리 system의 접촉시간으로 organic-N → NH₃-N로는 충분히 가능하지만 nitrification 되기에는 불충분하다. 따라서 형태의 NH₃를 제거해 주어야 한다.

㉡ NH₄⁺ ⇌ NH₃ + H⁺ (pH 11 이상이면 완전히 NH₃ 상태로 용존되어 있다)

pH조절은 충분한 Ca(OH)₂ 로 행한다. → hardness 반응에서 CaCO₃, Mg(OH)₂ 등의 침전물이 생기므로 충분한 Ca(OH)₂를 첨가하여 과잉의 OH⁻가 존재하도록 한다.

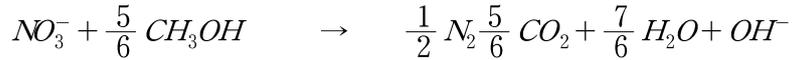
㉢ NH₃ 로의 전환이 끝나면 stripping or degasification(탄기)로 NH₃를 대기중에 날려 제거한다. → 공기오염 반응장치는 “Countercurrent spray tower”를 사용한다.

ii) nitrification - denitrification

㉠ nitrification은 2nd treatment process에서 BOD 제거와 동시에 수행

㉡ nitrification bacteria ~ nitrosomonas
nitrobacter

㉢ denitrification process에서는 용존 산소가 0이어야 하며, 혐기성 박테리아에 탄소원 공급
· 1차 effluent의 일부분을 bypass로 탈질과정에 공급 → unnitrified compound가 포함
· 외부 탄소원으로 메탄올을 첨가 시켰을 때



혐기성 박테리아

㉣ phosphorus (phosphorus)

phosphorus의 폐수중의 중요 형태는 phosphate (인산염, PO_4^{-3})이다. 즉 orthophosphate이다.

<종류>

i) orthophosphate

ii) poly-phosphate ... 합성세제에 많이 포함

iii) organically bound phosphate ... 인체 배설물 & 식품 폐기물(음식 찌꺼기)

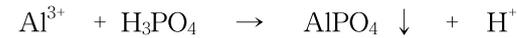
iv) ii), iii) 의 인산염의 형태는 수중에서 hydrolysis 되어 i)의 형태로 변하므로 폐수 중의 중요 형태는 'orthophosphate' 로 가정한다.

<명칭>

i) orthophosphate ... Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$, H_3PO_4
[PO_4^{-3}]

ii) poly-phosphate ... $Na_6(PO_3)_6$, $Na_5P_3O_{10}$, $Na_4P_2O_7$
[$M(PO_3)_n$ 의 형태]

<제거>

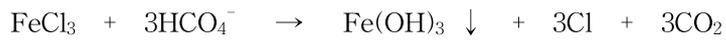
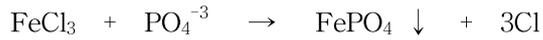


· Al, Fe 등은 alkalinity와 반응하여 $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, 등의 침전물을 발생시키므로 충분한 양을 공급

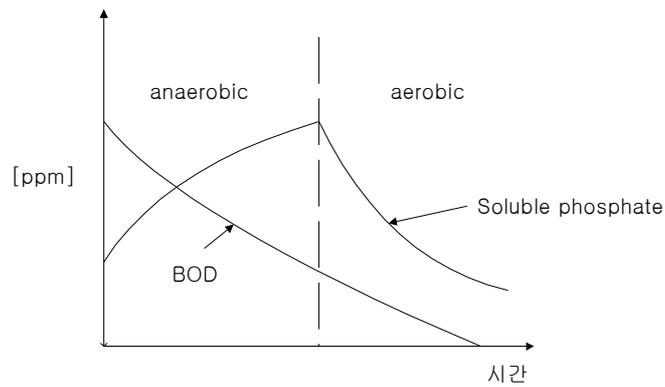
· 응집제인 금속 수산화물 ($Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)은 colloid, 현탁은, 인산염을 동시 제거

① 화학적 처리법 ... 황산알루미늄(alum, 황산반토, 명반) $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \cdot 18H_2O]$

염화제이철 (ferric chloride) $[FeCl_3]$



② 생물학적 처리법



i) 미생물에 혐기성 상태에서는 체내로부터 인산염을 방출한다.

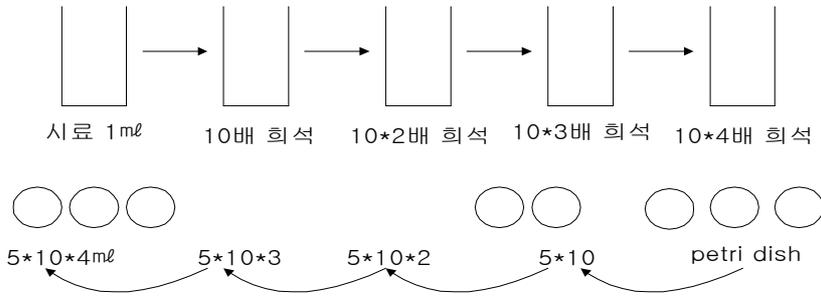
ii) 호기성상태에서는 활성 슬러지가 정상적으로 미생물의 성장에 요구되는 양 이상으로 인을 흡수할 수 있다.

→ excess sludge 의 형태로 인 제거

→ dry base의 activated sludge의 인함량 $\approx 1.5\%$

① 일반 세균

표준 한천 培地에 접촉시켜 35 ~ 37°C 24±2시간 배양하여 생긴 colony(菌群)갯수를 count한다.



② fecal cohform group (대장균군)

- i) tryptose를 분해하여 acid와 CO₂를 생성하는 호기성, 통성 혐기성 균
- ii) 대장균군을 보통 사람이나 동물들의 장내에 있는 것으로 수중에 존재하는 경우 사람, 동물들의 분뇨로부터 오염되어 있다고 가정한다.

< 실험종류 >

- i) Presumptive test ... tryptose를 분해시켜 가스를 생성하는 능력의 有無를 조사하는 실험 → 가스를 생성하지 않는 대장균도 존재할 수 있고, 대장균외의 세균도 가스를 생성시킬 수 있다.
- ii) Confirmed test ... 담즙산염 存在下에서 tryptose를 분해하여 가스를 발생시키는 능력의 有無를 조사하는 실험 → 담즙산염 存在下에서 대장균은 증식하여 가스를 발생시키지만 다른 많은 균은 증식하지 않는다.
- iii) Complete test ... gram-negative (즉 no spore)임을 확인하고 tryptose를 분해하여 가스 발생을 재확인하는 실험 → gram 염색법에서 positive, 청자색
 gram 염색법에서 negative, 담홍색 (ex, 대장균)
- iv) most probable number (MPN)
 - ex) 100ml 발효관에 1ml를 이식한 경우 - 5개 모두 positive
 - 0.1ml를 이식한 경우 - 5개 모두 positive
 - 0.01ml를 이식한 경우 - 2개 positive
 - 0.001ml를 이식한 경우 - 모두 negative