

河川等の水域에 있어서 酸化還元電位値의 評價 및 그 要因에 관한 考察

(연재 IV)

金甲守*

7.4 H₂S

(1) 실험방법

대상시료는 BOD용희석수 및 侍從川의 하천수에 인공적으로 발생시킨 H₂S가스를 첨가시킨 것을 사용했다. 즉, 잘 부순 황화철에(1+2)염산을 넣어 발생하는 H₂S가스를 각각 시료수에 용해시켜 얻어진 액을 황화수소를 포함한 原水로 했다.

다음에, 그 原水를 단계적으로 同一의 BOD용희석수 및 하천수에 희석시켜 얻어진 농도를 그 檢水로 했다. 측정은 수온, pH, ORP 및 H₂S에 대해서 행했다. ORP의 측정은 대기와의 차단된 조건속에서 교반하면서 행했다.

(2) 결과 및 고찰

BOD용희석수 및 하천수에 있어서의 H₂S농

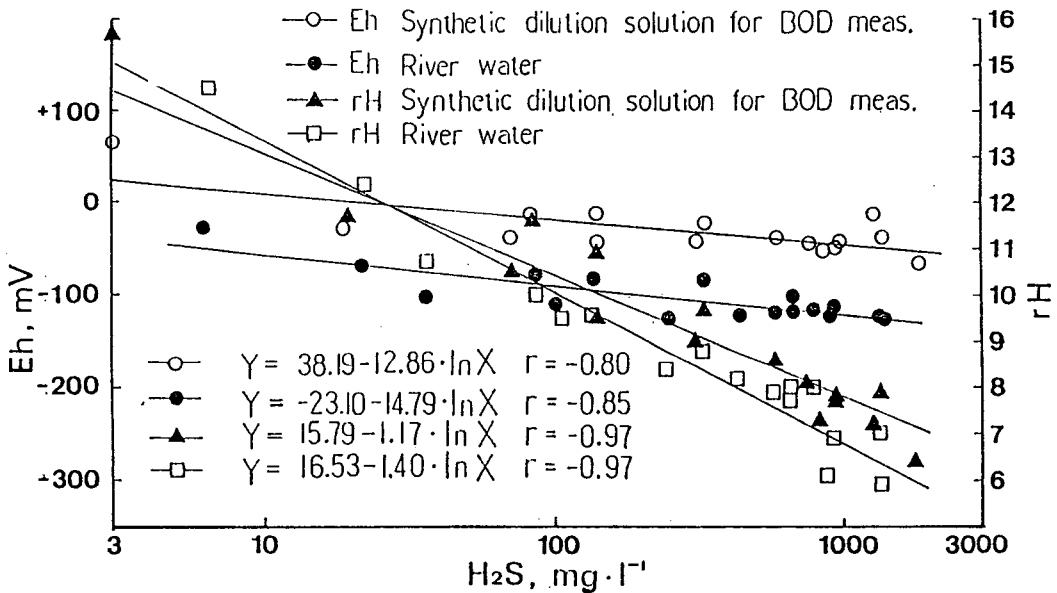


Fig. 12 Relationship between artificial H₂S and ORP in dilution solution for BOD measurement and the river water

* 金甲守 / 工學博士, 日本 關東學院大學 大學院 修了. 日本 東洋施設(株), 日本水處理技研(株) 등에서 재직. 지금은 우리나라 「韓國建設技術研究院」의 先任研究員

도와 Eh 値, rH 値와의 관계는 앞의 [그림-12] 과 같다. 이 그림에 있어서 BOD용회석수 및 하천수에 있어서의 H₂S의 농도가 높아짐에 따라서 pH, Eh 및 rH 値가 낮아지는 것이 인정되었다. 즉, H₂S 농도는 pH와 함께 ORP 値에 크게 영향을 미치면서 상관관계도 높다. 이 경우의 상관계수 [그림-12]는 특히 H₂S-rH 사이에 높고, H₂S-Eh 사이에 있어서 조금 낮은 것은 후자 Eh 値에 있어서 pH 値의 영향이 가져온 결과라고 생각되었다. 그래서 측정에 의해서 얻어진 pH 値를 pH1 단위당 58mV (수온 20℃) 로서, 모든 시료수에 대해서 pH 7로 補正해서 ORP 値를 산출하면 H₂S-rH 사이의 상관계수 (-0.97)와 거의 같았다.

따라서, H₂S는 ORP 値를 낮게 하는 하나의 요인이 되는 것을 알았다.

다음에 [그림-12]에 있어서의 H₂S(X)와 Eh 및 rH(Y)와의 관계에 대해서 Nernst 식과의 관계를 검토하면 다음과 같다. 즉, [그림-12]에 있어서의 각 H₂S 농도에 대응하는 Eh 値를 Nernst 식에 대입해서 $\log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$ 의 값을 구했다. 이 결과, BOD용회석수에 있어서의 H₂S 농도가 1~1780 mg/l의 범위에 있어서는 2.9~7.5이며, 또 하천수에 있어서의 H₂S 농도가 6.4~1349 mg/l의 범위에 있어서는 2.9~6.9가 되었다. 또한 $[Ox]/[Red]$ 의 값은 10^{3~8}이 된다.

7.5 塩類의 영향

(1) 실험방법

대상시료는 ①증류수, ②前記의 侍從川の 하천수 및 ③BOD용회석수에 염화나트륨(NaCl)을 각각 넣은 3종류로 했다. 본 실험에 있어서는 NaCl 농도에 대신하여 염소이온농도(Cl⁻)로서 표시했다.

Cl⁻ 농도는 30, 150, 300, 1500 및 3000 mg/l 로서 이 시료수를 140 ml의 시료병에 옮긴 후, 上記의 각 시료수의 농도에 따라서 수온, pH 및 ORP의 측정을 행했다. 실험은 大氣와 차단한 속에서 교반하면서 25℃에서 행했다.

(2) 결과 및 고찰

각각의 염소이온농도와 ORP, 또는 Eh와 pH와의 관계는 <표-12>와 같다.

이 관계는 [그림-13, 14, 15]와 같으며 따라서 다음의 식으로서 정리된다.

$$Y = A + B \cdot \ln X$$

여기에서

X : 염소이온농도 [mg/l]

Y : Eh [mV], rH

이것들의 관계로부터 증류수에 있어서의 염소이온농도와 ORP와의 관계는 농도가 약 1500 mg/l 이상이 되면 ORP 値에 변화가 보여지고 있다. 즉, NaCl 첨가농도와 ORP 値의 사이에는 상관성이 있으나, B 値 ($\Delta Eh / \Delta Cl^-$ 및 $\Delta rH / \Delta Cl^-$)에 있어서 4.8mV 및 0.2~0.3

Table. 12. Relationship between chloride and ORP in sodium chloride

$$Y = A + B \cdot \ln X \quad X = \text{chloride, mg} \cdot \text{l}^{-1} \quad Y = \text{Eh (mV), rH}$$

		chloride-Eh			chloride-rH			Eh - pH		
		A	B	r	A	B	r	A	B	r
Distilled water	1	469.5	4.841	0.839	25.39	0.284	0.933	-3.784	0.018	0.539
	2	337.2	4.817	0.724	22.29	0.240	0.858	4.758	0.002	0.292
River water	1	212.9	-4.170	-0.979	23.26	-0.160	-0.969	7.248	0.004	0.849
	2	461.3	-4.426	-0.717	32.31	-0.178	-0.717	7.500	0.002	0.729
Dilution solution for BOD	1	363.4	-1.432	-0.930	27.06	-0.173	-0.968	-5.427	0.035	0.930
	2	367.6	-1.732	-0.992	27.03	-0.172	-0.989	-4.017	0.031	0.932

정도가 높아지고 있기 때문에 NaCl 농도는 ORP 値에 크게 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 즉, 염소이온농도로써 300mg/l (NaCl 로서 500mg/l) 정도로서는 ORP 値(Eh, rH)의 변화는 없으며 거의 1500mg/l (NaCl 로서는

2500mg/l) 이상이 되면 ORP 値에 영향을 미치는 것이 인정되었으나, 그 영향의 정도는 비교적 작다고 판단되었다.

다음에 하천수 및 BOD용회석수에 있어서 염소이온농도와 ORP와의 관계는 [그림 - 14 및

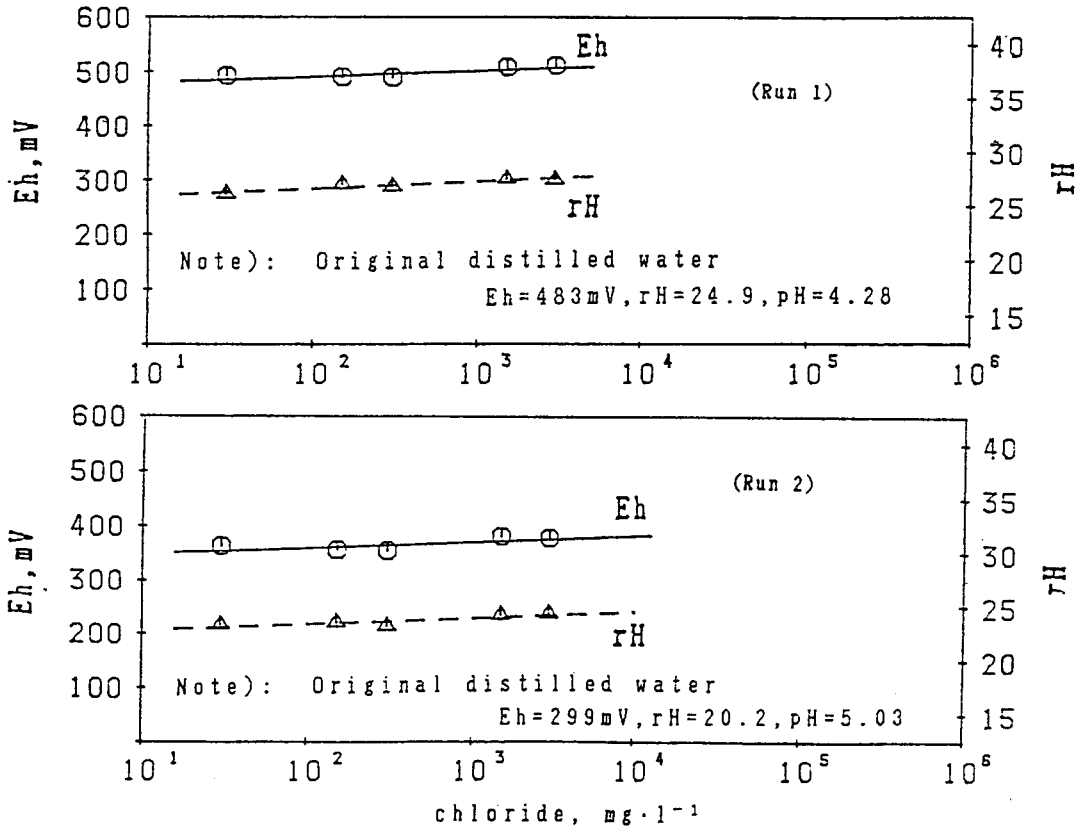


Fig. 13. Relationship between chloride and ORP in distilled water

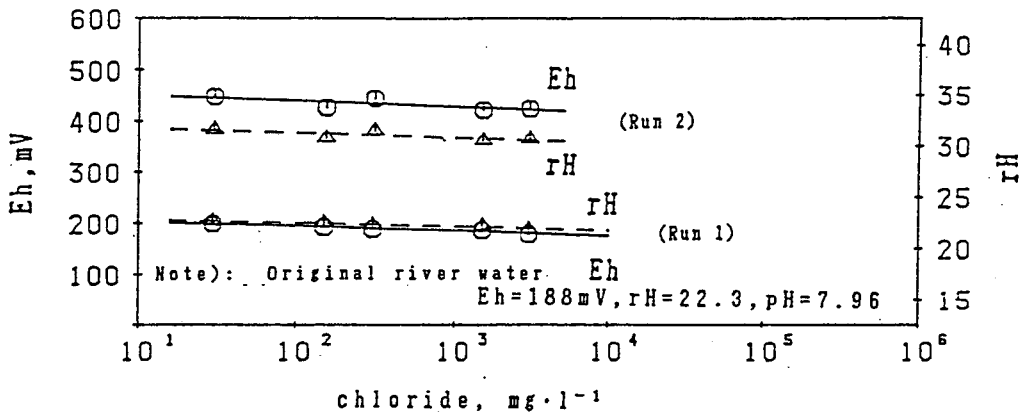


Fig. 14. Relationship between chloride and ORP in the Jju river water

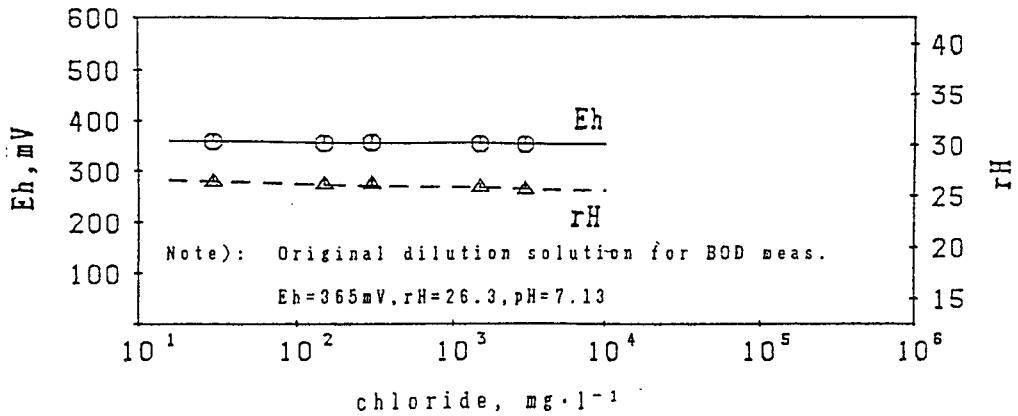


Fig. 15. Relationship between chloride and ORP in dilution solution for BOD measurement

15]와 같이 증류수와 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉, 염소이온농도로써 거의 1500 mg/l 이상이 되면 ORP 값에 영향을 주는 것을 알았으나 그 영향의 정도는 비교적 작은 것이 판단되었다.

7.6 有機酸의 영향

7.6.1 蓚酸(C₂O₄H₂·2H₂O)

(1) 실험방법

대상시료는 증류수에 蓚酸을 첨가한 것을 사용했다. 檢體의 蓚酸농도는 [그림-16]와 같으며, 이 농도들에 대해서 pH 및 ORP의 측정을 행했다. 실험 조건으로서는 수온은 25 °C에서 大氣와 차단한 상태에서 교반하면서 행했다.

(2) 결과 및 고찰

각각의 수산농도와 상승에 따라서 ORP의 관계는 <표-13> 및 [그림-16]와 같다. 따라서 다음의 식으로서 정리할 수 있다.

$$Y = A + B \cdot \ln X$$

여기에서

X : 蓚酸농도 [mg/l]

Y : Eh [mV], rH

이 관계로부터 수산농도의 상승에 따라서 Eh 값도 상승되는 것을 알 수 있다. 이 상승치는 蓚酸농도가 50 mg/l로부터 5000 mg/l 까지 변화하는 사이에 있어서 94~106 mV의 상승이다. rH 값에 대해서는 조금 高低의 변동을 보였지만 최종적인 농도에 있어서의 값과 초기농도와의 차는 거의 없었다.

한편 Eh 값에 대해서 고찰해보면 우선 Run 1에 대해서는 蓚酸첨가전의 증류수의 ORP 값은 Eh로서 409 mV, rH로서는 24.5이며 또 pH 값은 5.31이다. 그러나 수산농도가 단계적으로 고농도로 됨에 따라서 당연히 pH 값이 점점 감소되어 그것에 따라서 Eh 값이 변하고 있다. ($\Delta Eh / \Delta pH$ 는 수온 25 °C에 있어서 59 mV) 이것은 Run 2에 대해서도 Run 1과 거의 같은 결과가 얻어졌다.

따라서 蓚酸 자체는 ORP 값에 영향을 미치지 않지만 단지 pH 값에 의해서 Eh 값이 변화하는 것이 인정되었다.

Table. 13. Relationship between oxalic acid and ORP in distilled water

		Y = A + B · lnX			X = Oxalic acid			Y = Eh [mV], rH		
		Oxalic acid - Eh			Oxalic acid - rH			Eh - pH		
		A	B	r	A	B	r	A	B	r
Distilled water	1	453.2	22.69	0.938	25.14	-0.047	-0.172	11.70	-0.016	-0.944
	2	433.3	21.65	0.906	24.66	-0.096	-0.277	11.30	-0.016	-0.915

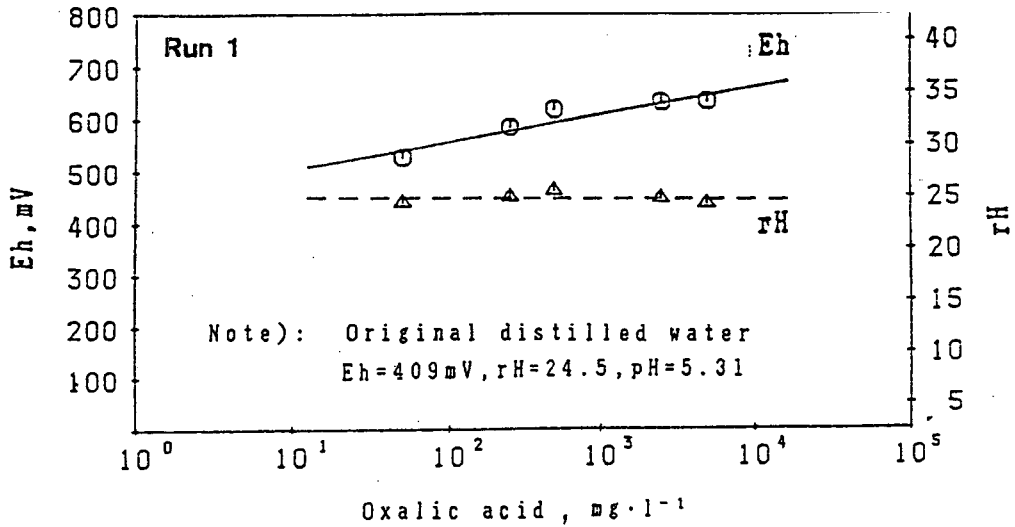


Fig. 16. Relationship between oxalic acid and ORP in distilled water

7.6.2 프름산, 개미산 (HCOOH)

(1) 실험방법

대상시료는 증류수에 개미산을 첨가시킨 것을 사용했다. 檢體의 개미산농도는 [그림 - 17]과 같으며 이 농도에 대해서 pH, 및 ORP의 측정을 행했다. 실험조건으로서, 수온은 25°C에서 大氣와 차단하면서 교반하면서 행했다.

(2) 결과 및 고찰

증류수에 있어서의 개미산농도와 ORP와의 관계는 [그림 - 16]과 같다. 즉, 증류수에 있어서 개미산농도의 상승에 따라서 ORP值 (Eh, rH)는 급격한 하강을 나타내고 있다. 이 하강치는 개미산농도가 50mg/ℓ로부터 10,000mg/ℓ까지 변화하는 사이에 있어서 Eh值가 320mV, rH值가 13.1낮아졌다. 이 경우 pH值도

같은 하강을 보였으며 그 하강치 차는 1.1이며 최저 pH值는 2.20이 되었다.

즉, Eh 및 rH值가 함께 크게 하강하고 있기 때문에 pH변화에 따른 rH值의 변화가 아닌 것으로 보아 개미산은 前記의 碳酸에 비교해서 ORP值에 미치는 영향은 그 강한 被酸化性물질로 보아서 상당히 큰 것이 인정되었다. 이 경우 ORP值 (Eh, rH)와 개미산농도와 사이에는 상당히 높은 상관관계가 있으며 그 상관계수 (r)은 Eh, rH值모두 -0.99이다. 이것은 [그림 - 17]의 Run 2에 대해서도 Run 1과 거의 같은 결과이다. 이 결과 [그림 - 17]에서 보여준 내용으로 보아 <표 - 14>의 $Y = A + B \cdot \ln X$ 로서 나타낼 수 있다. (A, B는 정수)

Table. 14. Relationship between formic acid and ORP in distilled water

$Y = A + B \cdot \ln X$ X = formic acid Y = Eh [mV], rH

		formic acid-Eh			formic acid-rH			Eh - pH		
		A	B	r	A	B	r	A	B	r
distilled water	1	631.6	-59.40	-0.985	29.67	-2.436	-0.987	1.898	0.004	0.993
	2	584.6	-48.92	-0.993	28.13	-2.066	-0.995	1.722	0.004	0.997

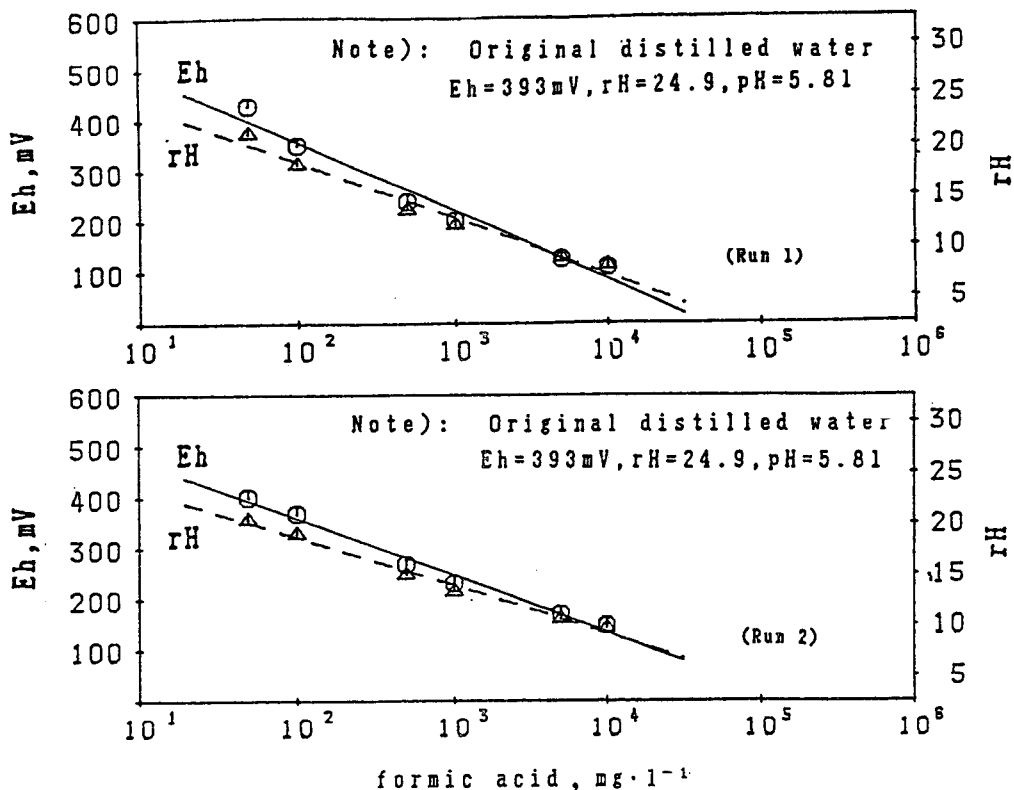


Fig. 17. Relationship between formic acid and ORP in distilled water

7.7 次亞鹽素酸塩의 영향

(1) 실험방법

대상시료는 증류수에 次亞鹽素酸나트륨 (NaOCl)을 첨가시켜 사용했다. 사용된 次亞鹽素酸나트륨의 유효염소농도는 實測으로서 3.27%, pH 12.1이다. 檢體의 次亞鹽素酸나트륨의 농도는 [그림 - 18]과 같으며, 이 농도에 대해서 pH 및 ORP의 측정을 행했다. 그 조건으로서 수온은 25°C 에서, 또 大氣와 차단된 상태에서 교환하면서 행했다.

(2) 결과 및 고찰

증류수에 있어서의 次亞鹽素酸나트륨 原液(實測值로서 유효염소농도 3.27%, pH 12.1, Eh 808mV) 첨가량과 ORP와의 관계는 [그림 - 17]과 같다. 즉, 上記의 原液 첨가량이 $0.002 \sim 2 \text{mg}/\ell$ (유효염소농도로서 $7 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-2} \text{mg}/\ell$)까지는 ORP值 (Eh, rH)의 변화가 없었으며 pH值도 증류수자체의 값에 비교

해 거의 차가 없는 6 정도였다. 그러나 次亞鹽素酸나트륨액농도 첨가량이 약 $10 \text{mg}/\ell$ (유효염

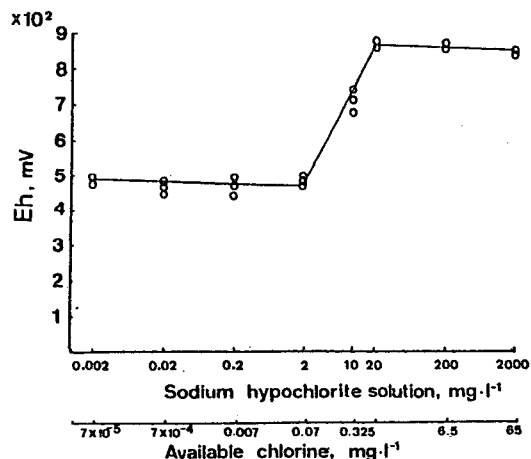


Fig. 18. Relationship between sodium hypochlorite available chlorine and ORP in distilled water

소농도 $0.325\text{mg}/\ell$) 로 되면 급격한 ORP 値 (Eh)의 상승이 보여 Eh 値로서는 700mV 정도를 나타냈다. 또한 그 첨가량이 $20\text{mg}/\ell$ (유효염소농도 $0.65\text{mg}/\ell$) 로 되면 Eh 値로서는 900mV정도가 되었다. 그러나 그 이상의 농도에 대해서는 Eh 値의 변화가 없었으며 pH 値만 상승하면서 그 값은 9정도의 알카리성을 나타냈다.

즉, 活性이 있는 鹽素劑로서 次亞鹽素酸나트륨을 대상으로 하는 경우, 증류수에 있어서의

그 농도가 유효염소농도로서 약 $0.325\text{mg}/\ell$ 미만에 있어서 ORP 値(Eh)에 영향을 미치는 것이 인정되었다. 또, 유효염소농도가 $0.65\text{mg}/\ell$ 이상에 상당되는 次亞鹽素酸용액의 첨가량이 되면 pH 値에도 영향을 준다.

이 경우 鹽素劑는 生體內 또는 생활환경에 있어서 산화환원레벨 (산소압 또는 수소압 약 1氣壓 이하)의 범주를 넘는 강제산화력을 가지고 있기 때문에 rH표시는 부적당하다고 해석되지 않았다.

<다음호에 계속>

“제2회 환경보전 생활수기모집”

우리 세대와 우리 자손이 살아갈 유일한 땅인 이 강산을 깨끗하고 쾌적한 환경으로 보전하기 위하여 환경오염을 사전에 방지하고 줄일 수 있도록 힘쓰는 것은 바로 우리들의 사명입니다. 더우기 “명예회원”들에게 있어서는 환경보전을 위해 각 지역에서 지도자로서 솔선수범해야 하는 중대한 임무를 띠고 있습니다. 따라서 본 협회 명예회원께서 환경보전활동을 위해 겪으신 생활수기를 공모, 여러분의 활동을 널리 알리고자 합니다.

- ▲자 격 : 본 협회 “환경보전명예회원”
- ▲원고매수 : 10매 이상 (200자)
- ▲접수방법 : 연중 계속 접수
- ▲게 재 : “환경보전협회보”(격주간) “환경보전명예회원보”에 게재 (소정의 고료 지급)
- ▲시 상 : 게재된 수기들을 연말에 종합심사하여 시상함
- ▲접 수 처 : 서울시 중구 남대문로4가 45 대한상의빌딩 12층 사단법인 환경보전협회 홍보부

社団法人 環境保全協會