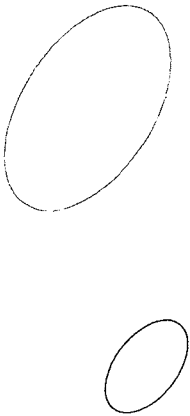


물과 산화환원전위

(연재 3)



김 갑 수 / (재) 한국수도연구소 소장

4. 산화환원치에 영향을 미치는 요인

4.1 연구의 목적

ORP의 물 또는 수처리분야의 적용은 도시하수의 처리에 있어서 이미 금세기 초기부터 시도되어 확실히 그 효용을 인정한 것처럼 생각된다. 그러나 이 ORP값은 기본적으로 Nernst의 식에 의해 표시되지만 자연계의 불특정 대상물의 경우에는 정량, 반응관계가 명확하지 않은 경우가 대부분이며 여러 요인에 의하여 영향을 받게되는 것이 많다고 생각된다. 하천 등의 오염상태의 평가뿐만 아니라 하·폐수 및 분뇨처리에 있어서 공정관리의 평가지표로서 ORP를 사용하는 경우에도 같다.

특히 직접적으로 ORP값을 크게 작게 좌우하는 것은 온도, 측정대상물 자체의 호기, 혐기적 레벨, 공존 염류의 유무, 농도 기타 공존화학물질 및 점성 등의 물리적 요인 등이 생각된다.

즉, 온도, pH 및 호기, 혐기성레벨 지배에 관련된다고 생각되는 용존산소 및 황화수소 등에 대하여 Nernst식을 중심으로 하여 검토하였으며, 또한 Nernst식과는 직접적인 관계가 없는 몇개의 항목에 대하여 이것들의 요인 및 물질이 ORP값에 미치는 영향을 각각 조사하여 ORP측정상의 경험적 유의사항을 첨가하여 불특정 대상물질의 ORP에 의한 산화환원레벨 평가에 도움이 될 수 있도록 정리해 보았다.

4.2 물리적 요인에 관한 ORP값에 미치는 영향

4.2.1 실험방법

1) 수 온

시료수는 ① 증류수, ② 하천수, ③ 단순한 유기 혼합수로서의 글루코스용액 ④ 염류용존수로서의 BOD용 희석수의 4종류로서 검체량은 각각 0.4ℓ의 조건에서 수온이 ORP값에 미치는 영향을 관찰하였다. 이경우 글루코스 용액의 농도는 1,000 및 30,000mg/ℓ로 하였다. 수온은 각각의 시료수에 대한 35℃, 25℃, 15℃ 및 10℃로 하였으며, 밀폐된

상태에서 수온이 안정된 것을 확인한 후에 pH, ORP 및 DO를 측정했다. pH 및 ORP 측정은 대기와 차단한 조건하에서 교반하면서 행하였다. 또 본 실험에서는 전극을 시험전극으로 사용하여 각각의 수온에 대해 수소전극 전위치(E_h)를 구했다.

즉, 포화염화은참조전극전위치(E_{AgCl})에 대해 10°C에 있어서 209mV, 20°C에 있어서 204mV, 25°C에 있어서 199mV, 30°C에 있어서 194mV, 35°C에 있어서 189mV를 각각 가산한 값이 E_h 이다.

한편, 전술한 시료수중 증류수에 대해서는 측정 조건이 개폐된 상태에서 하였으며, 또한 같은 증류수에 대하여 인위적인 질소가스 주입에 의한 DO 값이 ND(불검출)일때도 측정을 하여 포화상태일 때 DO 상태에서 얻어진 결과와 비교·평가를 하였다.

2) 점 성

시료수는 증류수를 사용하였으며 점성제로서 ORP에 있어서 각각 0.97, 1.28, 1.52, 2.08, 5.04 (cP)의 5단계로 했다. 상기의 각 시료수를 140ml의 시료병에 넣어 25°C 일정한 온도에서 대기와 차단 및 교반하면서 각 ORP 및 pH 값을 측정했다.

4.2.2 실험결과 및 고찰

1) 수온의 영향에 관한 검토결과

각각의 시료수에 대한 수온과 E_h 및 rH와의 관계는 표 4.1 및 그림 4.1, 그림 4.2와 같다. 여기에서 각 그림과 표에 있어서 ORP 값을 각각의 시료수에 있어서 ORP 절대치가 상당히 틀려 비교표시가 복

표 4.1 각 시료수에서의 온도와 ORP와의 관계

$Y = a + b \cdot X$ X = Temp. [°C], $Y = E_h(t)/E_h(10), rH(t)/rH(10)$

	Temp. - $E_h(t)/E_h(10)$			Temp. - $rH(t)/rH(10)$		
	a	b	r	a	b	r
1	1.062	-0.006	-0.986	-1.056	-0.005	-0.995
2	1.076	-0.008	-0.992	-1.071	-0.007	-0.998
3	1.139	-0.012	-0.956	-1.082	-0.008	-0.982
4	1.074	-0.007	-0.976	-1.054	-0.005	-0.991
5	1.052	-0.005	0.962	-1.052	-0.005	-0.976

(Note)

- | | |
|------------------------------------|--------------|
| 1. Distilled water | (pH 5.9~6.8) |
| 2. Glucose 1,000(mg/l) | (pH 5.3~5.7) |
| 3. River water | (pH 8.2~8.6) |
| 4. Dilution solution for BOD meas. | (pH 7.0~7.1) |
| 5. Glucose 30,000(mg/l) | (pH 5.3~5.9) |

그림 4.1 온도와 E_h 와의 관계

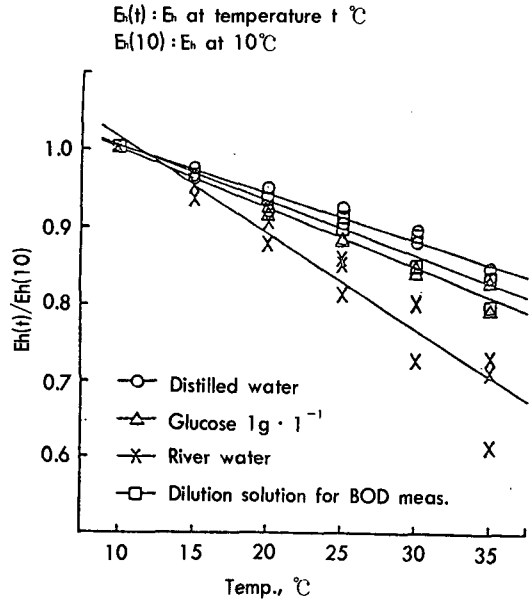
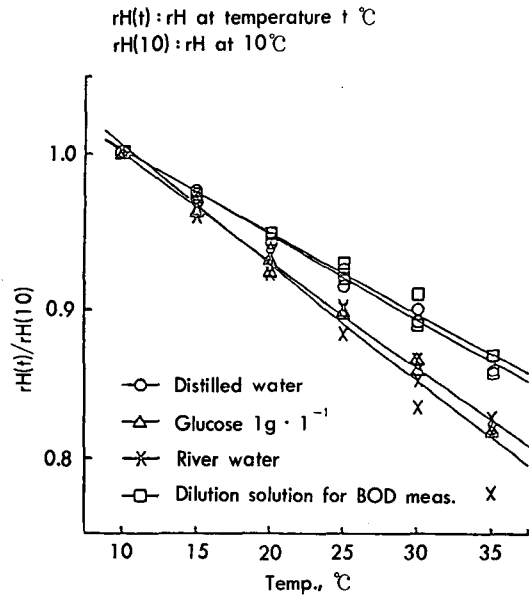


그림 4.2 온도와 rH와의 관계



잡하기 때문에 이것들의 ORP 값의 온도영향을 상대적으로 비교할 수 있도록 각 시료수를 각각 10°C에 있어서 E_h , rH를 기준으로 하여 그 비 [$E_h(t)/E_h(10), rH(t)/rH(10)$]를 가지고 표시하였다. 이 경우 그림 4.1 및 4.2에서 나타난 바와 같이 ORP 값은 각 시료수의 수온이 높아짐에 따라 낮아지고 있다. 그림 4.1에서 명시한 이 경향은 E_h 값, rH 값의

절대치를 가지고 표시하여도 마찬가지이다. 이 경우 수온(X)과 ORP(Y)와의 관계는 그림 4.1 및 표 4.1에 나타난 내용으로 보아 식(4-1)의 형태로 나타내는 것이 가능하다.

$$Y = a + bx \quad (a, b \text{는 정수}) \quad \dots\dots\dots (4-1)$$

즉, a 및 b 값은 ORP 측정의 본래적 정밀도로 보아도 각 시료수에 대해서 각각 거의 같은 경향을 나타내고 있기 때문에 수온의 상승과 함께 ORP 값은 대강 같은 감율로서 저하되고 있는 것을 알 수 있다.

Nernst의 식에서는 (Ox)/(Red) 및 [H⁺]의 두 항에 온도(T)가 관계되고 있지만 전술의 실험결과를 그 식의 형태로 보아 모순되는 것으로 보인다. 따라서 수온이 ORP 값에 미치는 영향과 그 정도에 대해서 실험결과에 따른 이론적 검토 및 고찰을 하였다. 그 방법은 각 시료수에 있어서 수온, pH 및 ORP 절대치를 이론식 중에 대입하여 검토를 행하는 방법을 취했다. 이 검토는 각 시료수가 호기적 조건 및 혐기적 조건하에 있어서 양자에 대해 수행하였다.

식(2-16)은 식(4-2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$E_h = E^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad \dots\dots\dots (4-2)$$

여기에서 $2.303RT/nF = C$, $\log([Ox]/[Red]) = A$ 라고 하면 식(4-2)는 식(4-3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_h = E^0 + CA - C \text{pH} \quad \dots\dots\dots (4-3)$$

즉, n 값은 수온에 직접 관계없지만 여기에서는 1 전자 반응이라고 생각하고 또, 식(4-2)에 의한 검토를 간편하게 하기 위하여 E_h 값을 실측치의 E_{AgCl} (포화염화는 전극전위치)으로 나타내면 식(4-3)은 식(4-4) 및 식(4-5)와 같다.

$$E_{AgCl} = C \cdot A - C \cdot \text{pH} \quad \dots\dots\dots (4-4)$$

$$\text{그러므로, } A = (E_{AgCl} + C \cdot \text{pH}) / C \quad \dots\dots\dots (4-5)$$

여기에서 대표적인 시료로서 증류수에 대하여 얻어진 값, 즉 수온의 변화에 따른 pH 값, ORP 값 (E_{AgCl}) 등의 실측치 및 C 값을 식(4-5)에 대입하여 정리해 보면 표 4.2와 같다. 이 표에서 10℃로부터 35℃까지의 C 값(2.303RT/F)은 표 4.2의 온도 변화 단계에서 약 1mV씩 높아졌으나 반대로 A 값은

단계적으로 저하하여 그 결과로서 식 (4-4)에 있어서의 C·A치는 3~13mV 정도 낮아지고 있다.

〈표 4.2〉 증류수에서 온도변화에 따른 온도와 ORP와의 관계

$$C = 2.303 \cdot RT/F, A = \log([Ox]/[Red])$$

Temp. [°C]	E _{AgCl} [mV]	pH	C [mV]	A	C·A [mV]	C·pH [mV]	C·A·pH [mV]
10	236	6.84	56.19	11.04	620.34	384.34	236.0
15	225	6.82	57.13	10.76	614.72	389.63	225.1
20	220	6.72	58.17	10.50	610.79	390.90	219.9
25	209	6.75	59.16	10.28	608.16	399.33	208.8
30	204	6.67	60.15	10.06	605.11	401.20	203.9
35	188	6.62	61.15	9.69	592.54	404.81	187.7

이것은 실험결과로 보아 수온상승과 함께 A 값의 저하의 영향이 C 값의 상승의 그것보다 큰 것을 의미한다. 이 경우 수온상승과 함께 ΔC/ΔE_{AgCl}의 값은 -1/5 ~ -1/16로 되어 그 결과 수온의 상승에 관계없이 ORP 값이 하강하는 것이 된다.

지금까지 서술한 실험결과를 ORP 값(E_h)이 대강 +50mV 이상인 수질의 경우(즉 호기성 상태)에 해당되며, 반대로 혐기성 상태의 조건하(대강 E_h로서 -100mV)에 있어서는 표 4.3에서 나타난 바와 같이 수온의 상승과 함께 ORP 값이 상승된 것을 알 수 있다. 즉 이것은 log([Ox]/[Red]) 값이 상당히 작기 때문에 수온의 상승과 함께 ORP 값이 상승되는 것이 확인되었다.

〈표 4.3〉 혐기성 슬러지에서 온도 변화에 따른 온도와 ORP와의 관계

$$C = 2.303 \cdot RT/F, A = \log([Ox]/[Red])$$

Temp. [°C]	E _{AgCl} [mV]	pH	C [mV]	A	C·A [mV]	C·pH [mV]	C·A·pH [mV]
5	-386	7.03	55.19	0.036	1.987	387.99	-386
10	-372	6.99	56.19	0.370	20.79	392.77	-372
15	-366	6.96	57.13	0.553	31.59	397.62	-366
25	-357	6.96	59.16	0.925	54.72	411.75	-357
35	-350	6.91	61.15	1.186	72.52	422.55	-350
45	-345	6.88	63.13	1.415	89.33	434.33	-345

한편, 증류수에 대한 앞에서 서술한 조건에서 각각의 온도에 대해 개폐의 양상태에서 DO를 측정 한 결과 DO 값은 5.7~6.1mg/ℓ의 범위를 나타냈지

만 같은 조건하에서의 온도차(35℃부터 10℃까지)에 대해서는 DO의 차이가 없었다. 또한, 인위적인 질소가스 주입에 의한 DO농도가 존재하지 않는(0mg/ℓ) 경우에서도 수온의 상승과 함께 ORP값은 하강하는 것이 확인되었다.

참고로 표 4.2에 있어서의 $\log\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$ 값을 산출해 보면 각 시료수에 대한 호기적 조건하(증류수 DO농도 0mg/ℓ를 포함)에서는 7.9~12.7이며, 표 4.3에서 표시한 혐기성 상태에서는 0~1.4의 값이었다.

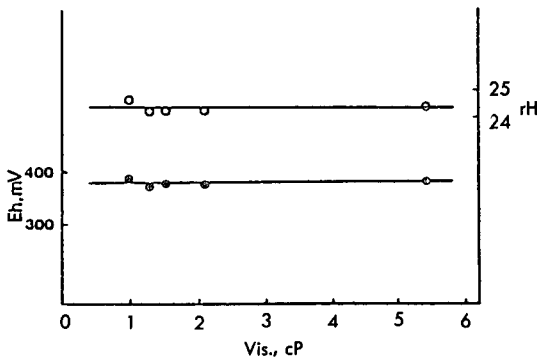
이 결과 Nernst식에 있어서의 ORP값과 온도조건(T값, 절대온도)과의 관계는 표 4.2 및 표 4.3에 나타난 결과를 검토하고, 고찰한 것처럼 적어도 자연환경하에 있어서의 온도범위에서는 T값이 ORP값에 미치는 영향의 정도는 pH를 일정으로 한 경우 $[Ox]/[Red]$, 즉 산화환원활량비에 비교해서 실질적으로 상당히 작은 것을 알았다.

2) 점성의 영향에 관한 검토결과

글리세린 첨가에 의한 점성에 대한 ORP값(E_h , rH)에 미치는 영향을 검토한 결과 그림 4.3에서 나타난 것처럼 앞에서 기술한 각 점도시료에 걸친 E_h 값은 389~382mV, rH값은 24.6~24.2로 되어, E_h 및 rH값 모두 변화가 없는 것을 알 수 있다. 또한 pH값도 각 시료에 있어서 변화가 없었다.

따라서 pH값도 E_h , rH값과 마찬가지로 적어도 글리세린 첨가의 점도의 경우에는 영향을 받지 않는 것이 확인되었다.

〈그림 4.3〉 글리세린 점성과 ORP와의 관계



4.3 화학적요인에 관한 ORP값에 미치는 영향

4.3.1 실험방법

1) 용존산소(DO)의 영향

시료수는 수도수, 하천수, 도시하수처리시설의 2차처리수 및 BOD용 희석수(일본하수도협회편: 하수시험방법(1974)에 의함)의 4종류로 하였으며 검체량은 각각 0.4ℓ로 하였다. 온도조건은 수온을 25℃일정으로 하기위해 항온조에 넣어 약 2시간에 걸쳐 산기관을 이용해 미리 충분히 포기를 한 후 25℃의 항온실에서 pH, DO, 수온 및 ORP측정을 행했다.

다음에 각각의 시료병에 질소가스를 6[ℓ/min]의 속도로서 불에 넣어 DO를 점차적으로 낮추면서 시간의 경과와 함께 DO측정기에 의해 수온, pH 및 ORP를 측정했다. DO측정기는 Winkler법($NaNO_2$)에 의해 얻어진 측정치와 비교 검토하였다.

또한 이 DO-ORP 관계의 재현성을 확인하기 위하여 또한 자연계에 있어서 DO변화를 생각하여 앞에서와 반대로 DO가 존재하지 않는 물을 포기하여 DO를 증가시켜 전기와 같은 측정을 행했다. 즉, 여기에서 행한 실험은 ① DO포화수, ② DO를 점차적으로 감소시키는 방법, ③ DO를 점차적으로 증가시키는 방법의 3종류이다.

2) 황화수소(H₂S)

대상시료는 BOD용 희석수 및 하천수에 인공적으로 발생시킨 H₂S가스를 첨가한 것을 사용하였다. 즉, 잘 부신 황화철(1+2)에 염산을 넣어 발생하는 H₂S가스를 각각의 시료수에 용해시켜 얻어진 액을 황화수소함유의 원액으로 했다. 다음에 그 원액을 단계적으로 동일한 BOD용 희석수 및 하천수에 희석하여 시료수로 하였다. 측정은 수온, pH, ORP 및 H₂S에 대하여 행하였다. ORP의 측정은 대기와 차단한 조건하에서 교반하면서 행하였다.

3) pH

pH표준액은 일본하수도협회편: 하수시험방법에 의한 조제방법에 의하여 pH 1.68, 9.18 및 10.02의 액을 조제하고 또 pH 4.01 및 6.86의 액은 시판의 표준액을 사용하여 각각에 대하여 ORP를 측정하였다. 수온은 25℃에서 수행하였으며, 측정기간은 20분으로 하여 같은시료를 2회씩 측정하였다. 기타 조건으로서는 시료수를 넣은 측정병을 각각 대기개방과 밀폐 및 시료병내의 교반유무의 조건하에서도 측정을 하여 그 결과를 비교하였다. (다음호에 계속)