

물과 산화환원전위

(연재 4)

5) 유기산의 영향에 관한 검토결과

A. 수 산

각각의 수산 농도와 ORP와의 관계 및 E_h 와 pH와의 관계는 표 4.7과 같다. 또 증류수에 있어서의 수산 첨가농도와 ORP와의 관계를 그림으로 나타내면 그림 4.10과 같이 되며, 다음의 식으로서 정리할 수 있다.

$$Y = A + B \cdot \ln X \quad \dots\dots\dots (4-8)$$

여기에서

X = 수산 농도(mg/l)

Y = E_h (mV), rH

표 4.7 증류수에서 수산과 ORP와의 관계

$$Y = A + B \cdot \ln X \quad X = \text{Oxalic acid} \quad Y = E_h [mV], rH$$

	Oxalic acid- E_h			Oxalic acid-rH			E_h -pH			
	A	B	r	A	B	r	A	B	r	
Distilled	1	453.2	22.69	0.938	25.14	-0.047	-0.172	11.70	-0.016	-0.944
water	2	433.3	21.65	0.906	24.66	-0.096	-0.277	11.30	-0.016	-0.915

이것들의 관계로 보아 수산농도의 상승과 함께 E_h 값이 상승하는 것을 알 수 있다. 이것들의 상승치는 수산농도가 50부터 5,000mg/l 까지 변화하는 사이에 94~106mV의 상승이 있었다. rH 값에 대해서는 조금 고저의 변동을 나타내었지만 최종적인 농도는 초기농도와 비교하여 거의 차이가 없었다. 한편, 3.3.1의 (3)에 있어서 논한 E_h 값에 영향을 미치는 pH 값에 대하여 고찰해 보면 우선 Run 1에 대해서는 수산첨가전의 증류수와 ORP 값은 E_h 로서 409mV, rH로서는 24.5였으며, 또 pH 값은 5.31였다. 그러나 수산농도가 단계적으로 고농도가 됨에 따라 pH 값은 서서히 떨어져 이것에 따라 ORP 값은 변화하였다. ($\Delta E_h / \Delta pH$ 는 수온 25°C에 있어서 59mV).

이 결과는 Run 2에 대해서도 Run 1과 거의 같았다. 따라서 수산자체는 ORP 값에 영향을 미치지 않지만 pH 값에 의하여 ORP 값이 변화하는 것을 알았다.

B. 개미산

증류수에 있어서 개미산첨가농도와 ORP와의 관



김 갑 수 / (재) 한국수도연구소 소장

그림 4.10 증류수에서 수산과 ORP와의 관계

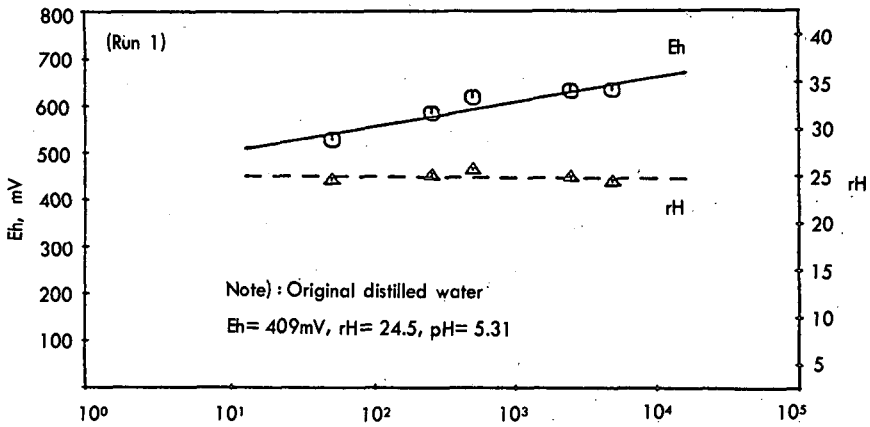
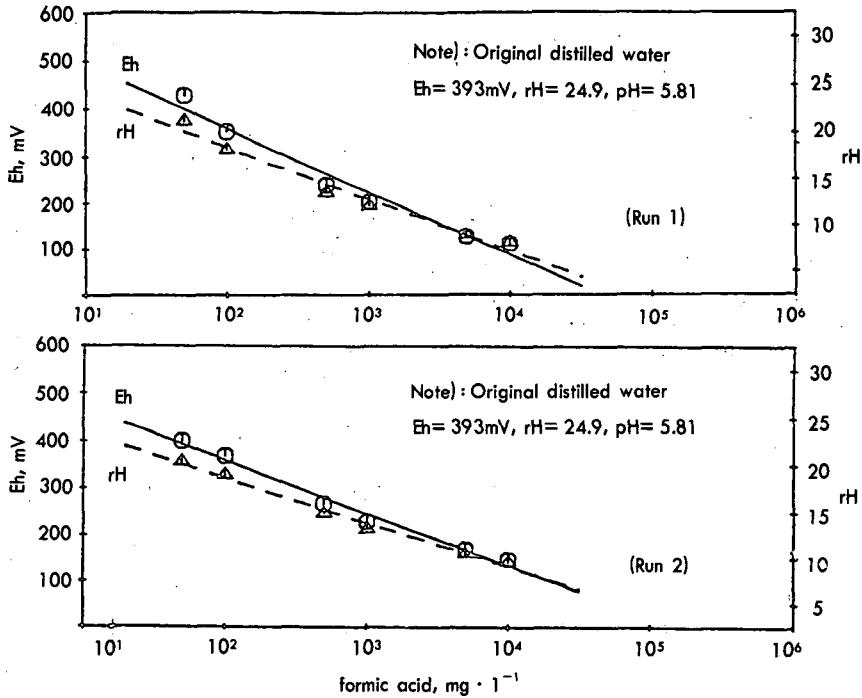


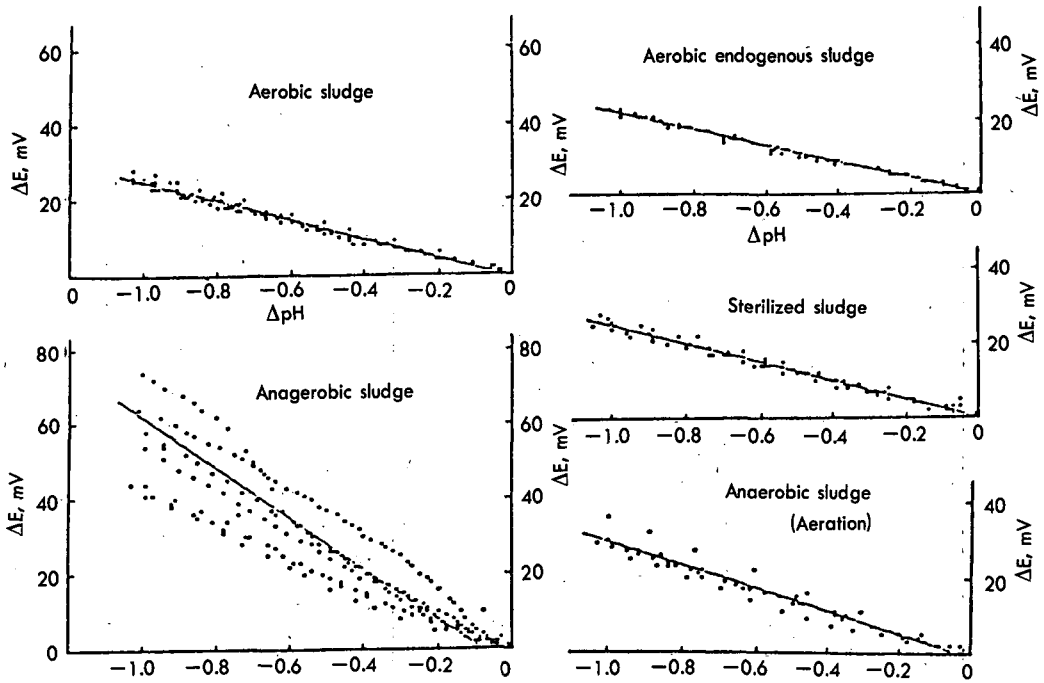
그림 4.11 증류수에서 개미산과 ORP와의 관계



계는 그림 4.11과 같다. 즉, 증류수에 있어서의 개미산농도의 상승과 함께 ORP값(E_h , rH)은 급격한 하강을 나타내고 있다. 이것들의 하강치는 개미산 농도가 50부터 10,000 mg/l 까지 변화하는 사이에 있어서 E_h 값은 320 mV , rH 값은 13.1의 하강이다. 이 경우 pH 값도 같이 떨어졌으며 그 하강치 차는 1.1이며 최저 pH 값은 2.20이다. 즉, E_h 및 rH 값은

같이 크게 떨어졌기 때문에 pH 변화에 의한 rH 값의 변화가 아닌 것을 알 수 있다. 개미산은 강한 피산화성물질이기 때문에 ORP값에 미치는 영향이 큰 것을 실험으로도 알 수 있었다. 이 경우 ORP값(E_h , rH)과 개미산 농도와의 사이에서는 높은 상관성이 있으며 그 상관계수(r)는 E_h , rH 둘다 -0.99 였다. 이것은 그림 4.12에서 나타난 Run 2에서도

그림 4.14 슬러지에 대한 인위적 pH 변화에 따른 ORP 반응



한편 그림 4.15는 그림 4.14에 있어서 각종 오니에 대한 실측치를 정리하여 비교한 것이다. 즉, 이 그림과 같이 정상 또는 멸균오니는 같은 레벨의 직선이 되며, 포기를 행한 혐기성오니는 조금 높고 내생호흡오니는 조금 낮고 포기를 행하지 않은 혐기성오니는 정상 또는 멸균오니에 비교하여 ΔE 로서 약 2배 높은 경향을 나타내었다.

다음에 표 4.9, 그림 4.14 및 그림 4.15를 정리하면 그림 4.16이 얻어진다. 즉, Nernst식에 대하여 고찰해보면 $2.303RT/nF$ 의 n 값(n 는 정수)에 의하여 이것들의 값의 절대치를 얻을 수가 있다. 즉, 앞에서 논한 것처럼 $-\Delta E/\Delta pH=C/n$ 이기 때문에 표 4.9 및 그림 4.16에서 나타난 것처럼 정상, 멸균 및 포기를 하지 않는 완전 혐기성오니의 n 값은 1이었다.

이 결과 각종 오니에 대한 관여전자수 n 값은 Fujimoto에 의한 실험결과와 비교하여 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

1) 관여전자수(n)는 거의 같은 결과가 얻어졌다. 그러나 포기를 행한 혐기성오니에 대해서는 본 실험에서는 $n=2$ 였다.

2) 실제 하수처리장에 있어서의 포기조의 활성오니(정상오니)에 의한 각종 오니는 실험회수에 의한 ORP값의 초기 변동범위가 작다.(표 4.9 참조)

3) $\Delta E/\Delta pH$ 에 대해서는 반대로 본 실험의 결과가 조금 크며, 특히 포기를 행하지 않는 완전 혐기성오니에 대한 변동범위($-45 \sim -64mV$)가 큰 것을 알았다.(그림 4.16 참조)

이 관여 전자수 n 값에 대한 실험결과와 이론적 해석에 의하면 내생호흡오니는 높은 산성적 분위기이며, 혐기성방치오니는 환원적분위기이며 정상활성오니는 그 중간에 위치하는 것이 재확인되었다.

한편, 본 실험에 있어서의 각종 오니에 대한 탈수소효소치는 정상활성오니는 $81 \sim 109 \mu g/ml$, 멸균오니는 ND., 내생호흡오니는 $6 \sim 11 \mu g/10ml$, 혐기성오니는 $70 \sim 90 \mu g/10ml$ 였다. 이것은 각각의 오니 성상을 잘 나타내고 있다고 판단되어진다. 또 측정 전($\Delta E/\Delta pH$)의 포기전에 있어서의 각종 오니의 DO농도에 대한 결과는 정상오니는 $1.6 \sim 3.8mg/l$, 멸균오니는 $0.7 \sim 1.3mg/l$, 내생호흡오니는 $2.8 \sim 5.0mg/l$, 혐기성오니는 $0 \sim 0.9mg/l$ 였다. <끝>

그림 4.15 슬럿지에 대한 인위적 pH 변화에 따른 ORP 반응

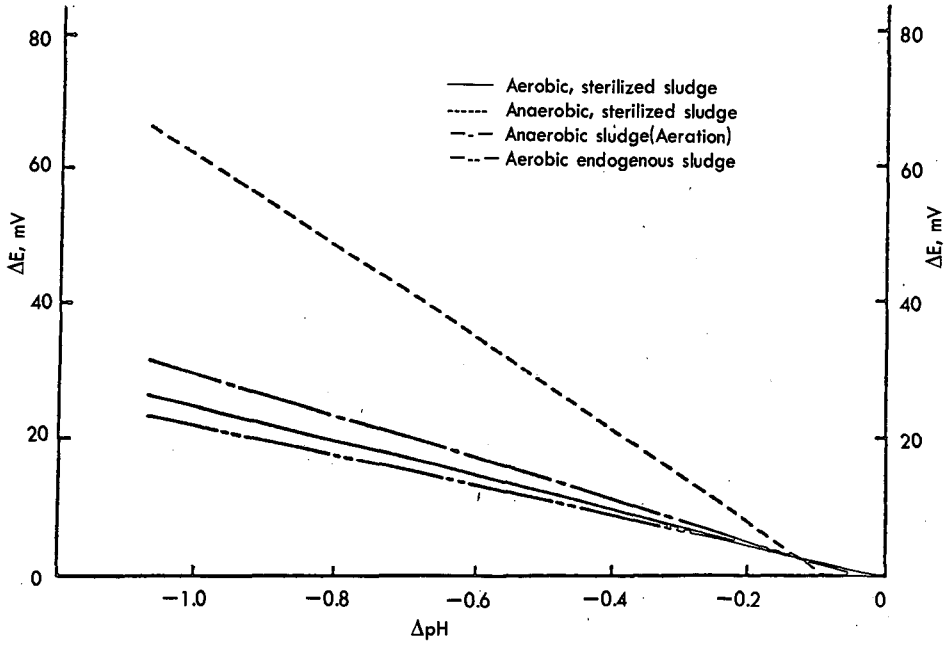
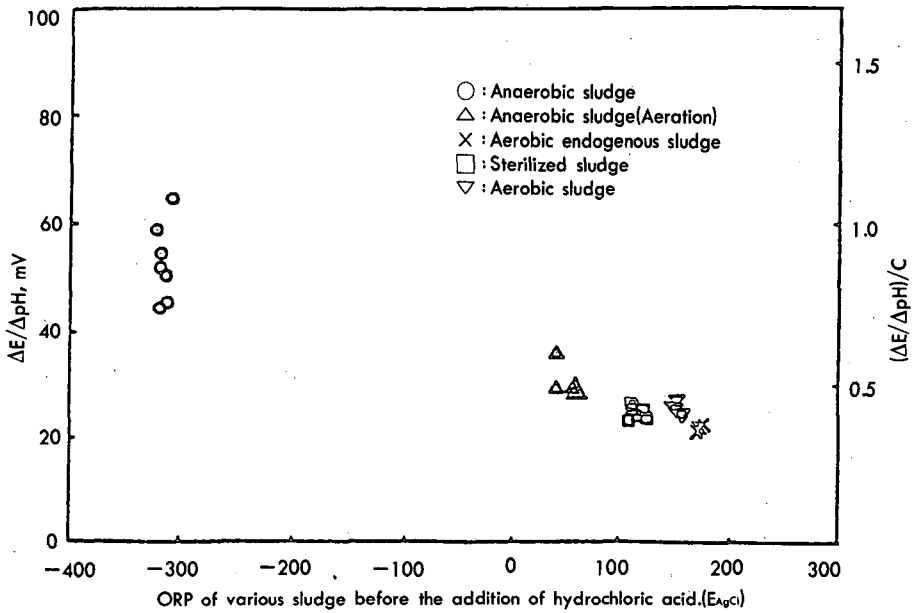


그림 4.16 각 슬럿지의 ORP와 $\Delta E/\Delta pH$ 관계



똑같은 결과였다. 이 결과 개미산도 표 4.8중의 $Y=A+B \cdot \ln X$ 로 나타낼 수 있다(A, B는 정수).

그림 4.12 차아염소산, 염소 및 ORP와의 관계

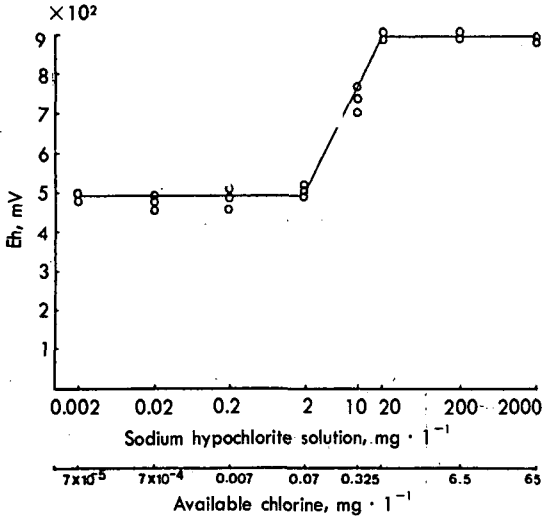


표 4.8 증류수에 있어서의 개미산과 ORP와의 관계 $Y=A+B \cdot \ln X$ X=formic acid Y= E_h [mV], rH

		formic acid- E_h			formic acid-rH			E_h -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

6) 차아염소산염의 영향에 관한 검토결과

증류수에 있어서의 차아염소산 나트륨원액(실측치로서 유효염소농도 3.27%, pH 12.1, E_h 808mV) 첨가량과 ORP와의 관계는 그림 4.12와 같다. 즉, 상기원액 첨가량이 0.002~2mg/l(유효 염소농도로서 7×10^{-5} ~ 7×10^{-2} mg/l)까지는 ORP값(E_h , rH)의 변화는 보이지 않고 pH값은 증류수 자체의 값에 비교해 거의 차이가 없는 6정도였다. 그러나 차아염소산 나트륨액 농도 첨가량이 약 10mg/l(유효 염소 농도 0.325mg/l)이 되면 700mV의 급격한 상승을 나타내었으며, 그 첨가량이 20mg/l(유효 염소 농도 0.625mg/l)이 되면 E_h 값은 900mV정도를 나타낸다. 그러나 그 이상이 되면 E_h 값의 변화가 없고 pH만 상승하여 그 값은 9정도의 알칼리성을 나타낸다.

즉, 활성이 있는 염소제로서 차아염소산나트륨을 대상으로 한 경우 증류수에 있어서의 그 농도가 약 유효염소농도로서 0.325mg/l 미만에 있어서 E_h 값에 영향을 미치지 않았다. 한편, 유효 염소 농도가 0.65mg/l 이상에 상당되는 차아염소산용액의 첨가량이 되면 pH에도 영향을 미친다. 이 경우 염소제는 생체내 또는 생활환경에 있어서 산화환원레벨(산소압 또는 수소압 약 1기압 이하)의 범주를 넘어서는 강제 산화력을 가지는 것이기 때문에 rH 표시는 부적당하다고 해석되어 표시하지 않았다.

4.4 생물화학적 요인에 관한 ORP 값에 미치는 영향

4.4.1 활성오니를 대상으로 한 경우의 전자이동

Fujimoto 등에 의하면 인공 하수중의 활성오니에 대한 산화환원전위(ORP)의 측정에 있어서 전극반응에 관여하는 전자수는 활성오니의 성상과 깊은 관계가 있는 것이 보고되었다. 즉, 그 보고에 의하면 ORP의 변화(ΔE)는 pH의 변화(ΔpH)와 직선관계가 있으며 그 구배(ΔE)는 pH의 변화(ΔpH)는 오니혼합액의 상태 이외의 요인에서는 지배되지 않으며, $\Delta E/\Delta pH = -2.303RT/nF$ (식 4-9)의 관계가 유도되어 호기성 상태의 오니에서는 $n=2$, 내생호흡상태의 오니에서는 $n=3$, 혐기성 상태의 오니에서는 $n=1$ 이라고 보고하고 있다. 이 실험적 검토방법의 원리는 식(4-9)에서 보는 것처럼 산 또는 알칼리 첨가에 의한 pH를 변화시켜 그때의 ORP 값($\Delta E/\Delta pH$)으로 부터 n을 산출하고자 하는 것이다. 이 경우 예를 들면 $\Delta pH=1$, $n=1$ 일때 $E=60mV$, $n=2$ 일때 $E=30mV$, $n=3$ 일때 $E=20mV$ 로 되는 것을 기본으로 생각하고 있다.

즉, 전체적인 경향으로서는 혐기성오니 자체의 군과 포기를 행한 혐기성오니 및 호기성오니군, 내생호흡상태오니의 군의 3군으로 대별하여 생각하는 것이다.

반면에 식(4-9)에 의하면, $n=2.303RT/(\Delta E/\Delta pH)$ 로 되며, $n=C/(\Delta E/\Delta pH)$ 로 된다. 이하 본 연구에 있어서는 이 방법을 기본으로 하여 도시하수처리 시설의 활성오니를 사용하여 검토를 행하였다. 또한, 별도의 염산 첨가전의 포기를 행하지 않은 혐기성오니에 대해서도 같은 조건에서 pH 및

ORP 등을 측정하여 포기오니와의 비교를 행하였다.

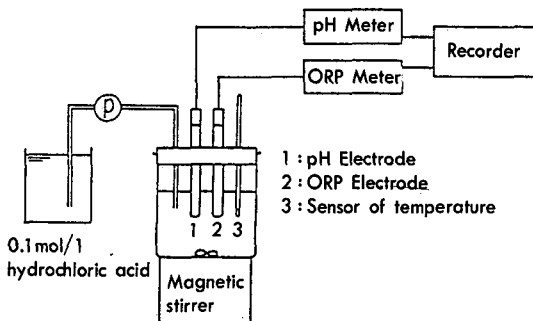
4.4.2 활성오니의 상태평가와 관여 전자수

1) 실험방법

실험에 사용한 오니시료는 하수처리장의 활성오니이며, 채취시의 그 성상은 SV₃₀은 32%, MLSS는 3,420mg/l, SVI는 94ml/g이며 침강성이 좋으며 활성오니 미생물이 충분히 존재하는 오니였다. 또 유입하수에 대한 처리수의 BOD, COD, TOC 및 NH₄⁺의 제거율은 85~97%로서 유지관리가 양호한 상태이다.

따라서 이 오니를 정상적인 오니로 생각한 후에 이것을 사용하여 각종 오니를 조제하였다. 즉, 내생 호흡단계는 이 정상적인 활성오니를 가지고 약 1개월간 포기만 행하였으며, 반면에 혐기성 오니는 정상적인 활성오니를 채취하여 대기와 차단한 상태에서 약 1개월간 실온에서 방치해 두어 악취를 발생한 완전한 검은 색깔을 띤 오니였다. 또한 멸균오니는 정상활성오니를 별도로 채취하여 고온, 멸균기에 의해 멸균한 오니였다. 각각의 오니를 0.4ℓ 채취하여 그림 4.13에서 나타난 실험장치를 사용하여 DO농도가 7.5mg/l 이상 되도록 충분히 포기를 행한 후 오니용액의 온도를 25℃로 유지하면서 대기와 차단한 조건하에서 교반을 행하였다. 또한 0.1mg/l의 염산용액에 의하여 약 1분간에 pH를 1단위 감소시키는 정도로서 연속적으로 산첨가를 행하면서 pH와 ORP값을 측정하여 식(4-9)에 의하여 n(관여 전자수) 값을 구했다. 이와 같은 측정을 각각의 오니에 대하여 7회씩 행하였으며 n의 평균치 및 표준편차(σ)를 구하여 n값의 안정성을 확인하였다.

그림 4.13 ORP와 pH 연속변화 측정을 위한 실험장치



2) 실험결과 및 고찰

각종 오니의 상태는 표 4.9와 같다. 즉, 각 오니의 초기 pH는 정상오니는 거의 중성의 7.34~7.61이며 내생호흡오니는 5.04~5.31의 산성을 나타내었으며, 혐기성오니는 7.74~8.20 정도의 약 알칼리성을 멸균오니는 7.58~7.84를 나타내었다. 한편 앞에서 논한 것처럼 각 오니에 대하여 0.1mol/l 염산 용액 첨가전에 있어서 DO가 7.5mg/l 이상되기 위해 포기를 행하였지만 정상오니, 내생호흡오니, 멸균오니는 10분 이내에 전위치는 안정하였지만 혐기성 오니(포기)에 대해서는 전위치의 안정성이 나쁘고 안정하기까지 1시간 이상이 걸렸다. 그러나 회염산 첨가전에 있어서 포기를 행하지 않는 혐기성오니는 20분 이내에 전위치는 안정되었으며 이경우의 pH값은 6.38~7.49였다. 다음에 초기의 안정한 각종 오니에 대하여 전기의 회염산을 사용하여 pH를 약 1단위 저하시킬 때의 ORP 값의 변화는 그림 4.14와 같다. 이 경우 혐기성오니에 대한 얻어진 결과를 다른 오니와 비교해서 조금 분산된 상태를 보였다. 즉, 포기를 행하지 않은 혐기성 오니는 0.15이며 기타 3시료는 0.1이하였다.

또한, 각종 오니의 n(관여전자수)의 평균치는 정상오니에서는 2.3(n=2), 내생호흡오니에서는 2.7(n=3), 멸균오니에서는 2.2(n=2), 포기를 행한 혐기성오니에서는 2(n=2), 포기를 행하지 않은 완전 혐기성오니에서는 1.1(n=1)였다.

표 4.9 ORP측정에서의 전자수 계산

States of sludge	pH ^{a)}	ORP ^{b)} E _{Ag} (mV)	ΔE/ΔpH	(ΔE/ΔpH)/C	n ^{b)}
Aerobic sludge	7.34~ 7.61	148~ 159	-27.2~ -24.5	-0.46~ -0.42	2
Aerobic endogenous sludge	5.04~ 5.31	166~ 173	-23.0~ -21.0	-0.39~ -0.36	3
Strilized sludge	7.58~ 7.84	110~ 126	-26.7~ -24.3	-0.45~ -0.41	2
Anaerobic sludge	6.38~ 7.49	-323~ -281	-64.0~ -44.7	-1.08~ -0.76	1
Anaerobic sludge (aeration)	7.74~ 8.20	36~65	-36.0~ 28.2	-0.61~ -0.48	2

Note) a) The pH and ORP were measured before the addition of hydrochloric acid.
b) Number of transfer electrons.