

물과 산화환원전위

1. 서 언

종래, 물, 오니 및 저니의 유기물에 의한 오염의 정도를 평가하는 경우에는, 예를 들면 BOD, COD, TOC, TOD 혹은 강열함량치등이 이용되었다.

이들 지표항목은 단적으로 말하면 어느 것도 직접 혹은 간접적인 물질존재의 밀도(농도)로서 표시되어지고 있다.

한편 환경보전의 견지로 보면 상기의 표시와는 별도로 그 대상으로 하는 수계등의 존재상태를 객관적으로 표시하며 파악하는 것도 필요하다. 즉 온도, 색, 취기, 상대안정도 등은 그 범주에 들지만, 본 연구에서는 산화환원계의 레벨표시를 중심으로 그 의의, 측정의 방법 및 효용에 대해서 논하기로 한다.

즉, 오염원인물질의 양적인 추정과는 별도로 그 물이나 오니(Sludge) 및 저니(Sediment)가 어느 정도 호기성 혹은 혐기성인지, 또 그 계가 호기성·혐기성 어느쪽의 방향으로 향해서 진행되고 있는가에 대한 산화환원계의 질적표시도 요구되어진다. 이 산화환원계에 대한 검토에 유용한 수단인 하나로써 산화환원전위(oxidation-reduction potential 또는 redox potential, 이하 「ORP」로 약칭)가 있다.

환경공학 분야에서의 ORP응용은, 산발적이지만 그 경위는 길며, 현재 급속히 진전되고 있는 생물학적탈질소법이나 탈인 등의 새로운 배수처리방식의 제어 등에 적용되게 되었다.

그 이유는 ① 측정이 비교적 간단하며 뿐만 아니라 자동기록이 가능하며 ② 정밀도는 그렇게 높지 않으면서도 얻어진 수치와 현상이 비교적 잘 일치되기 때문이다.

한편, 이러한 분야에 있어서의 측정대상은 오수, 오니, 분뇨 등과 같은 성분적으로 불분명, 불특정된 것이 많고, 또한 정량관계·반응관계가 파악되지 않은 경우가 많다. 전자의 실용성지향과 후자에 관



김 갑 수 / (재) 한국수도연구소 소장

계되는 ORP 특성으로서는 당연히 이론적·실증적 검토가 행하여져야 하며 또한 정확한 실용가치가 구해지지 않으면 안된다.

H.A.Dirasian에 의하면 하수처리현장에서 ORP를 처음으로 적용한 사람은 Spitta등(1906)이라고 일컬어지고 있다. 그후 ORP는 활성오니법, 혐기성 소화처리, 유해물질처리 메탄발효 등의 공정관리의 지표, 제어 등에 응용되는 것이 많은 연구자에 의해서 시도되어졌다. 그러나, 상기의 보고에서는 ORP 적용의 생각이나 효용등의 응용면에 대해서는 유용 또한 흥미있는 성과가 명시되어 있지만 ORP의 측정법, 특히 전극의 검정방법, 전극전위의 표시법은 물론 그 ORP가 어떤 요인에 의해서 지배되는가에 대해서는 명확하게 되어 있지 않기 때문에 효용이 과대평가 혹은 오용되어 있는 경우가 적지 않다고 생각되어진다.

예를 들면 전극의 종류나 측정시의 pH치, 수온 등의 불기재 혹은 ORP치를 사용하여 호기성·혐기성레벨의 일원적인 판단 등이 그것에 해당된다.

본고에서는 이상의 관점을 염두에 두고 가능한 ORP의 특성을 명백히 하며, 정확한 응용이 배려되는 것을 목적으로 하기 위하여 ORP의 이론적 고찰을 중심으로 전극의 검정방법, ORP치에 영향을 미친다고 생각되어지는 제요인에 대해서 검토를 행한다. 또한 상기의 검토사항을 기준으로 하여 ORP의 측정과 응용에 관해서 도시하천등에 있어서의 물 및 저니에 대해서 실측 및 실험적검토를 행하고 하천의 깨끗함이나 오염(부패) 상태등을 파악하기 위한 수단으로 하천의 오염계급의 구분을 시도해 보며 또 같은 응용으로서 유기성배수(분뇨 및 도시하수)에 있어서의 질산화, 탈질소공정에 따른 ORP의 변화와 역할에 대해서도 검토해본다.

2. 이론적 배경

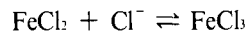
2-1 산화환원전위의 이론

생물환경에 매우 중요한 요소로서 산화환원전위

(ORP)의 가치는 세균학, 생화학 그리고 토양미생물학 등의 분야에서 많이 연구되고 평가되어 왔다. 초기에는 산화환원반응은 단순히 산소로만 정의되었다.

다시 말해서 산화란 산소가 첨가되거나 수소가 제거되는 반응이고 환원은 그 반대의 반응으로 알려졌다. 그러나 어떤 산화환원반응에는 산소나 수소가 전혀 개입되지 않는 경우도 있다.

즉 다음과 같은 반응이다.



위 반응의 경우에는 어떠한 쪽에서도 산소나 수소의 가감이 없기 때문에 기존의 방법으로는 산화환원상태를 나타낼 수가 없다. 그러나 전자의 이동을 중심으로 위 반응을 살펴보면 결국 다음 반응에서



우에서 좌로의 경우가 되어 결국 2가철이 3가철로 산화될 때 전자의 이동으로 정확히 설명할 수 있게 된다. 따라서 ORP는 “기존하는 산화물과 환원물 각각의 농도차에 의해 용액중에 존재하는 전자압”이라고 정의할 수 있다.

화학반응에서 일어나는 에너지교환을 나타내는 단위로서 Gibbs Free Energy(G)와 전압(E)를 들 수 있다. 이 두 단위의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = -nFE_{\text{cell}} \dots\dots\dots (2-1)$$

여기서 $\Delta G_{\text{reaction}}$ =Gibbs free energy change(Calories/mole)

n=이동전자 수

F=Faraday정수, 23,061 Cal/mole-volt

E_{cell} =전위차(volts)

만일 반응이 표준조건(Standard Conditions)에서 일어나면 식(2-1)은

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} = -nFE^{\circ}_{\text{cell}} \dots\dots\dots (2-2)$$

로 된다. 열역학적인 관점에서 화학평형식은 다음과 같다.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{Oxidation}]}{[\text{reduction}]} \dots\dots\dots (2-3)$$

여기서 R=기체정수(1.987 Calories/mole-K)

T=온도(K)

평형상태에서 식(2-3)은 식(2-4)로 된다.

$$0 = \Delta G^\circ_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{Oxidation}]}{[\text{reduction}]}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reaction}} = RT \ln \frac{[\text{Oxidation}]}{[\text{reduction}]} \dots\dots (2-4)$$

다시 식(2-4)를 식(2-2)의 $\Delta G^\circ_{\text{reaction}}$ 에 대입하면 다음과 같다.

$$-nFE^\circ_{\text{cell}} = RT \ln \frac{[\text{Oxidation}]}{[\text{reduction}]}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidation}]}{[\text{reduction}]} \dots\dots (2-5)$$

또한 표준상태가 아닐 때의 자유에너지변화는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \Delta G^\circ_{\text{reaction}} - RT \ln \frac{[\text{Oxidation}]}{[\text{reduction}]} \dots\dots (2-6)$$

$\Delta G_{\text{reaction}}$ $\Delta G^\circ_{\text{reaction}}$ 에 식(2-2)를 각각 대입하면

$$-nFE_{\text{cell}} = -nFE^\circ_{\text{cell}} - RT \ln \frac{[\text{Oxidation}]}{[\text{reduction}]}$$

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidation}]}{[\text{reduction}]} \dots\dots (2-7)$$

식(2-7)은 보통 Nernst 방정식이라고 하여 반전지전위에 매우 유용하게 이용되는데 E_{cell} 은 보통 E_h 로 나타내어 반전지전위가 수소전극에 기준한 것을 표시한다.

여기서 용액중에서 발생하는 산화환원반응의 진행상태를 측정하기 위해서 금 혹은 백금 전극이 이용되고 있으나 불활성전극은 반응에는 관계하지 않는다.

이 상태를 표시하는 Nernst식은 평형상태에 있는 2개의 이온의 비, 즉 대상이 되는 산화환원계에 서 단일 물질의 산화체와 환원체의 각 이온의 비를

표시한다. 불활성 전극은 여기서의 산화체, 환원체 양 이온에 감응하여 다음 식으로 표시된다.

$$E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{oxidation}]}{[\text{reduction}]} \quad (2-8)$$

식(2-8)에 있어서 [Ox.]는 산화형의 활량, [Red.]는 환원형의 활량이다. 이 식에서 산화상태에 있는 이온농도가 증가하면 전위는 상승하고 반대로 환원상태의 이온농도가 증가하면 전위는 낮아지는 것으로 알려져 있다.

또 표준 전위 E° 는 $\frac{[\text{oxidation}]}{[\text{reduction}]} = 1$ 의 경우,

다시 말하면 [Ox]=[Red]의 경우의 산화환원전위의 값이며 각 물질 고유의 값이다. 또한 각종 산화환원계의 표준 산화환원전위는 표 2-1에 표시한 것과 같다.

표 2-1 표준산화환원전위

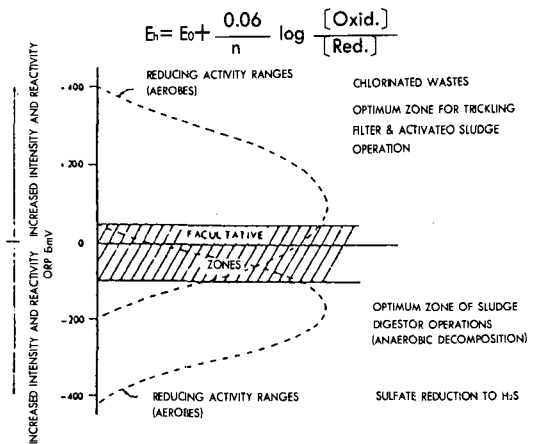
환원 방정식	전위(mV)
$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+799.6
$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+222.3
은-염화은전극 0.1MKCl	+293.8
은-염화은전극 1MKCl	+235.8
은-염화은전극 4MKCl	+199.8
은-염화은전극 포화KCl	+198.5
$\text{Ag}_2\text{S} + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-705.1
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-1706
$\text{H}_2\text{AlO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2350
$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	+234
$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	+1680
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ba}$	-2900
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Be}$	-1700
$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1065
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1330
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2760
Calomel전극 1NKCl	+280.7
Calomel전극 0.1NKCl	+333.7
Calomel전극 포화KCl	+241.5
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	-402.6
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1358.3
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{Cl}_2/2 + \text{H}_2\text{O}$	+1630

HOCl + H ⁺ + e ⁻ → Cl ⁻ + H ₂ O	+1490
ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → Cl ⁻ + 2OH ⁻	+900
ClO ₂ + e ⁻ → ClO ₂ ⁻	+1150
ClO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → Cl ⁻ + 4OH ⁻	+760
ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1450
ClO ₃ ⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → Cl ⁻ + 4H ₂ O	+1370
(CN) ₂ H ⁺ + 2e ⁻ → 2HCN	+370
2HCNO + 2H ⁺ + 2e ⁻ → (CN) ₂ + 2H ₂ O	+330
Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-280
2HCNO + 2H ⁺ + 2e ⁻ → (CN) ₂ + 2H ₂ O	-200
2CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ C:O ₂	-490
Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-740
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1330
HCrO ₄ ⁻ + 7H ⁺ + 3e ⁻ → Cr ³⁺ + 4H ₂ O	+1195
Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	+522
Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	+158
Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+340.2
$\frac{1}{2}$ F ₂ + e ⁻ → F ⁻	+2850
$\frac{1}{2}$ F ₂ + H ⁺ + e ⁻ → HF	+3030
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-409
Fe ³⁺ + 3e ⁻ → Fe	-36
Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+770
Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ → Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+500
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0.0
2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + 2OH ⁻	-827.7
H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	+1776
Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	+851
2Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg ₂ ²⁺	+905
Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Hg + 2Cl ⁻	+268.2
I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	+535
HIO + H ⁺ + 2e ⁻ → I ⁻ + H ₂ O	+990
IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → I ⁻ + 3H ₂ O	+1085
K ⁺ + e ⁻ → K	-2924
Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3045
Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2375
Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1029
MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1208
MnO ₂ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O	+1679
MnO ₂ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1491
N ₂ + 2H ₂ O + 4H ⁺ + 2e ⁻ → 2NH ₃ OH ⁺	-1870
3N ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2NH ₃	-3100
N ₂ O + 2H ⁺ + 2e ⁻ → N ₂ + H ₂ O	+1770
NO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → NO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	+10

Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2711
Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-230

생물학적 반응에는 주로 2가지의 반응이 있는데 호기성반응과 혐기성반응을 들 수 있다. 일반적으로 Nernst방정식 ($E_h = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox.]}{[Red.]}$)에서 알 수 있듯이 호기성일 때 E_h 값은 + 쪽으로 증가하게 되고 혐기성일 때에는 - 쪽으로 E_h 값이 감소됨을 알 수 있다. 그림 2-1은 호기와 혐기성계에서의 ORP의 범위를 나타내고 있는데 모든 반응계가 꼭 이 범위에 들지는 않지만 일반적인 범위를 말해주고 있다. 활성슬러지와 같은 생물학적 산화에서는 E_h 값이 +200~+600mV의 범위를 가진다고 Hood등은 보고했다.

그림 2-1 호기, 혐기성시스템에서의 산화환원전위치 범위



한편 ORP측정을 위한 시료채취는 ORP값에 큰 영향을 미치기 때문에 매우 조심하지 않으면 정확한 값을 얻을 수가 없다. 측정은 시료채취후 최대한 빠른 시간내에 이루어져야 하며 시료채취시 흔들림이나 기포가 생기지 않도록 주의해야 한다. 측정시간은 10~20분 정도인데 전위치가 안정한 값을 보일 때에 값을 읽어야 한다. (다음호에 계속)