



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



**저작자표시**, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



**비영리**, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



**변경금지**, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

**저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.**

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

극전환 전해반응기를 이용한  
암모니아 제거 및 순환여과식  
양식장 적용



2008년 2월

釜慶大學校 大學院

化學工學專攻

姜 基 文

工學碩士 學位論文

극전환 전해반응기를 이용한 암모니아 제거 및  
순환여과식 양식장 적용

指導教授 任 竣 赫

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2008년 2월

釜慶大學校 大學院

化學工學專攻

姜 基 文

姜基文의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2007年 12月



主 審 工學博士 徐 根 學 (印)

委 員 工學博士 李 慶 範 (印)

委 員 工學博士 任 竣 懾 (印)

## 목 차

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| List of Tables .....                                           | iii |
| List of Figures .....                                          | iv  |
| Abstract .....                                                 | vii |
| <br>                                                           |     |
| 제 1장 서론 .....                                                  | 1   |
| <br>                                                           |     |
| 제 2장 문헌연구 .....                                                | 4   |
| 2.1 암모니아 .....                                                 | 4   |
| 2.2 전해반응에 의한 암모니아 제거 특성 .....                                  | 7   |
| 2.2.1 염소 파과점 .....                                             | 9   |
| 2.2.2 모노클로라민 반응 .....                                          | 10  |
| 2.2.3 디클로라민 반응 .....                                           | 13  |
| 2.2.4 트리클라민 반응 .....                                           | 13  |
| <br>                                                           |     |
| 제 3장 실험장치 및 방법 .....                                           | 15  |
| 3.1 실험장치 .....                                                 | 15  |
| 3.1.1 암모니아 제거를 위한 전해 시스템 .....                                 | 15  |
| 3.1.2 Pilot-scale 시스템 .....                                    | 17  |
| 3.2 실험방법 .....                                                 | 19  |
| 3.2.1 극전환 장치를 이용한 전해반응에서의 fouling 현상 확인 및<br>유리 염소 생성 실험 ..... | 19  |
| 3.2.2 전해시스템 운전 및 시료 분석 .....                                   | 20  |
| 3.2.3 Pilot-scale 사육시스템 운전 .....                               | 21  |
| <br>                                                           |     |
| 제 4장 결과 및 고찰 .....                                             | 22  |

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 4.1 극전환 전해반응기에서의 fouling 특성 .....           | 22 |
| 4.1.1 극전환 주기에 따른 전류밀도 변화 및 유리염소 생성 효율 ..... | 22 |
| 4.1.2 극전환에 따른 침전물의 생성 특성 .....              | 27 |
| 4.2 암모니아 제거 특성 .....                        | 31 |
| 4.2.1 전류밀도에 따른 암모니아 제거 특성 .....             | 31 |
| 4.2.2 순환비에 따른 암모니아 제거 특성 .....              | 36 |
| 4.2.3 초기 암모니아 농도에 따른 암모니아 제거 특성 .....       | 40 |
| 4.3. Pilot-scale 전해반응기 성능 .....             | 42 |
| 4.3.1 전류 및 유량에 따른 유리염소 생성 농도 및 효율 .....     | 42 |
| 4.3.2 순환비에 따른 수조내 수질 측정 .....               | 45 |
| 4.3.2.1 암모니아 제거 특성 .....                    | 45 |
| 4.3.2.2 수조 내의 부유물질 제거 특성 .....              | 45 |
| 4.3.2.3 비이온성암모니아의 농도 변화 .....               | 48 |
| 4.4.2.4 수조 내 질산성 질소 제거 특성 .....             | 48 |
| 제 5장 결론 .....                               | 51 |
| 참고문헌 .....                                  | 53 |
| 감사의 글 .....                                 | 57 |

## List of Tables

|           |                                                                                    |    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table 2.1 | Observed reaction rate and relevant breakpoint<br>reactions .....                  | 12 |
| Table 4.1 | Concentration of free chlorine and efficiency on flow<br>rate and on current ..... | 43 |



## List of Figures

|            |                                                                                                                               |    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 2.1 | Distribution diagram of ammonia in freshwater and seawater at 25 °C .....                                                     | 6  |
| Figure 2.2 | The scheme of pollutant removal pathway in electrochemical oxidation process .....                                            | 8  |
| Figure 2.3 | Breakpoint mechanism of Morris and Wei .....                                                                                  | 10 |
| Figure 2.4 | Distribution of HOCl and OCl <sup>-</sup> in water at indicated pH level and temperature .....                                | 11 |
| Figure 2.5 | Variation of chloramine on pH .....                                                                                           | 11 |
| Figure 2.6 | Rate of monochloramine formation as a function of pH .....                                                                    | 12 |
| Figure 3.1 | Schematic diagram of experimental process for electrochemical treatment of ammonia in aquaculture wastewater .....            | 16 |
| Figure 3.2 | Schematic diagram of experimental process for electrochemical treatment of ammonia aquaculture wastewater (Pilot-scale) ..... | 18 |
| Figure 4.1 | Current variation on period of switching poles ((a): 0 sec, (b): 20 sec, (c): 60 sec, (d): 120 sec).....                      | 24 |
| Figure 4.2 | Reduction of Current density on switching poles (Initial flow rate: 6.67 L/hr, pH: 7.8) .....                                 | 25 |
| Figure 4.3 | Concentration of free chlorine on period of switching poles (Initial flow rate: 6.67 L/hr, pH: 7.8) .....                     | 26 |
| Figure 4.4 | Efficiency on period of switching poles (Initial flow rate: 6.67 L/hr, pH: 7.8) .....                                         | 26 |
| Figure 4.5 | Composition of precipitates by electrolysis.....                                                                              | 29 |

|             |                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 4.6  | Concentration of $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Mg}^{2+}$ on switching poles<br>(a): $\text{Ca}^{2+}$ , (b): $\text{Mg}^{2+}$ ) .....                                                                | 30 |
| Figure 4.7  | Concentration of ammonia on current density<br>(Initial flow rate: 6.67 L/hr, $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L) .....                                                                                   | 34 |
| Figure 4.8  | Removal efficiency of ammonia on current density<br>(Initial flow rate: 6.67 L/hr, $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L) .....                                                                              | 34 |
| Figure 4.9  | Removal rate of ammonia on current density<br>(Initial flow rate: 6.67 L/hr, $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L) .....                                                                                    | 35 |
| Figure 4.10 | Concentration of ammonia on the number of cycles<br>(Initial $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L, current density: 50 A/m <sup>2</sup> ) .....                                                             | 38 |
| Figure 4.11 | Removal efficiency of ammonia on the number of<br>cycles<br>(Initial $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L, current density: 50 A/m <sup>2</sup> ) .....                                                     | 38 |
| Figure 4.12 | Removal rate of ammonia on the number of cycles<br>(Initial $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L, current density: 50 A/m <sup>2</sup> ) .....                                                              | 39 |
| Figure 4.13 | Concentration of ammonia on initial concentration of<br>ammonia<br>(Current density: 50 A/m <sup>2</sup> , flow rate: 6.67 L/hr) .....                                                            | 41 |
| Figure 4.14 | Removal efficiency on initial concentration of ammonia<br>(Current density: 50 A/m <sup>2</sup> , flow rate: 6.67 L/hr) .....                                                                     | 41 |
| Figure 4.15 | Concentration of free chlorine on current<br>( flow rate: (a): 5.0m <sup>3</sup> /hr, (b): 10.0 m <sup>3</sup> /hr,<br>(c): 12.0 m <sup>3</sup> /hr, (d): 15.0 m <sup>3</sup> /hr, pH 7.9 ) ..... | 44 |
| Figure 4.16 | Concentration of ammonia on the number of cycles in<br>the reservoir<br>(Initial $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L, pH: 7.8, current : 80 A) .....                                                       | 47 |

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 4.17 Concentration of Suspended solid of the number of<br>cycles in the reservoir<br>(Initial SS: 0.25 g/L, current: 80 A) .....   | 47 |
| Figure 4.18 Concentration of non-ionic ammonia on the number of<br>cycles in the reservoir (cell current: 80 A) .....                     | 50 |
| Figure 4.19 Concentration of Nitrate on the number of cycles in<br>the reservoir<br>(Initial Nitrate: 1.0 mg/L, cell current: 80 A) ..... | 50 |



Study on the removal of ammonia by switching polar electrochemical reactor and  
its application in recirculation of aquacultural water

Kang Ki Moon

Department of Chemical Engineering Graduate School,  
Pukyong National University

**Abstract**

The recirculating aquaculture is a closed system that reuses aquaculture wastewater. This system has merits of spending minimum seawater and little change in temperature by external factors. However, it has problems of waste material accumulation in fishtank and rapid rise in the ammonia level. Now a days, electrolysis is being applied in the recirculating aquaculture system which is similar to chlorination by hypochlorite.

In this study, electrolysis with switching poles were explored to study the characteristic of removal efficiency of ammonia and the phenomenon of polarization by precipitates. First, current, which is the most important factor for product of free chlorine, was lower at the same potential in the electrolysis. By reason of decreasing current, yield of free chlorine is declined. Therefore, it should be prevented fouling phenomenon by switching poles. The period of switching poles equal to 60 second was optimum for high formation efficiency of free chlorine and low fouling phenomenon.

In the electrolysis of wastewater, the operating parameters of the electrochemical reactor were the current density and the number of cycles. The

removal efficiency of ammonia and the generation of free chlorine were increased by rising the current density and the number of cycles.

For 240 hours in the pilot-scale aquaculture system, the concentration of ammonia in the reservoir tank should be kept below at 0.2 mg/L. For 8 cycles a day and 80 A of cell current, it can be kept at 0.2 mg/L.



## 제 1 장 서론

순환여과식 양식법은 양식 폐수를 물리적, 생물학적 처리를 통해 외부로 배출하지 않고 재이용함으로써 사육조로 다시 유입되는 폐쇄적인 시스템의 양식 방법으로 최소의 유입수를 이용하여 어류를 고밀도로 사육할 수 있는 장점을 가지고 있다. 반면, 순환 여과식 양식법은 고밀도 양식으로 인해 사육조 내에 발생하는 오염물질을 포함한 사육수가 외부로 유출되지 않고 수조내로 다시 유입되므로 오염물질을 효과적인 처리가 필요하다. 사육조 내에 발생하는 오염물질 중 단백질로부터 분해되는 암모니아성 질소는 순환여과식 시스템의 수처리 부분에 있어서 가장 중요한 요소이다. 사육조 내의 고밀도 순환여과식 양식장의 수질을 유지하기 위한 처리 공법으로 회전원판공법[1-3], 살수여상법[4,5], 침지여상공법[6,7] 및 활성슬러지 공법[8] 등 미생물을 이용한 생물학적 방법을 주로 사용하였으나, 최근에는 화학적 처리를 많이 선호하고 있으며 그 중에 염소를 이용한 오염물질 제거에 대한 연구가 활발히 일어나고 있다. 최근에는 전해반응을 이용한 중간생성물에 의한 간접산화 반응에 대해 관심이 모이고 있으며, 특히 해수 중에 존재하는 염소이온의  $\text{Cl}_2$  및  $\text{HOCl} / \text{OCl}^-$ 의 생성과 이들에 의한 간접 산화 효과 및  $\text{OH}^-$ 의 첨가에 의한 산화 효과에 대한 연구가 이루어지고 있다.[9] Czarnetzki and Janssen[10]은 양극에서 유리염소 이온( $\text{OCl}^-$ )의 생성은 염소이온의 물질전달에 의존한다는 것을 밝혔다. Chang 등[11]은 전극의 종류뿐만 아니라 전류 밀도, 염소의 농도, pH 및 전극의 간격 등의 운전인자에 대하여 유리염소 이온의 생성에 양극의 재질과 전류 밀도 및 염소의 농도는 밀접한 상관관계가 있다고 보고하였다.

전기 화학적 처리 공정은 많은 선행 연구자들을 통하여 쓰레기 침출수, 중금속 폐수 및 난분해성 유기 오염물 등의 산업폐수 처리에 있어 전기를 가하여 산화, 환원, 석출 반응을 이용하여 오염물질 제거시키는 데 효능이 뛰어나다고 알려져 있다 [12,13]. 전기화학적 반응을 이용하여 순환여과 양식장의 배출수 중의 암모니아를 처리할 경우에는 일반적으로 담수와 달리 자체적으로 전해질 역할을 하는 이온이

많을 뿐만 아니라 높은 농도의 염소이온이 존재하므로 타 방법에 비해 암모니아 제거속도가 높을 뿐만 아니라 장치의 소형화가 가능하고 직접적, 간접적 살균력을 가지므로 소독의 효과를 가진다[13].

전해반응을 이용한 순환양어장 수처리에 있어 암모니아 제거에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 수중에 존재하는 암모니아는 비이온성 암모니아( $\text{NH}_3$ )와 이온성 암모니아( $\text{NH}_4^+$ )의 형태로 나뉘지며 구성비는 온도와 pH에 따라 달라진다. 특히 비이온성 암모니아는 생물의 세포벽을 통과하여 낮은 농도만 존재해도 사육조 내의 어류에게 크게 영향을 미치며 미국 환경보호청에서는 사육조 내의 비이온성 암모니아 농도를 0.02 mg/L 이하로 유지하도록 하고 있다[14]. 해수 양식의 경우 수온 20 ~ 25 °C에서 일반적인 해수중의 pH는 7.5 ~ 8.0 이므로 이때 수중의 비이온성 암모니아는 총 암모니아의 1.2 ~ 5.1 %를 차지하므로 비이온성 암모니아농도를 기준치 이하로 유지하기 위해서는 총 암모니아 1.7 mg/L이하로 유지하여야한다. 연구결과에 의하면 전해반응에 의한 유리염소 생성 및 제거 효율은 90 % 이상으로 높게 나타내었지만 이들 연구에서는 주로 암모니아 제거에 중점을 두었다. 또한 미반응 유리염소에 의한 영향에 대하여 언급하고 있지만 이러한 전해반응 시스템에 있어서 반응기 내에 생기는 분극현상에 대해서는 언급된 바가 없다[12,15]. 일반적인 전해반응기에 있어서 산화, 환원 반응에 의해 해수 중의 금속이온이 산화·환원 반응을 일으켜 불용성 금속화합물을 만들어 전극 표면에 달라붙게 되고, 이로 인해 전해반응을 일으키는 전극의 단면을 줄이게 저항이 늘어나게 된다. 특히, 장시간동안 전해반응기의 운전시 동일한 전압에서 초기 전류가 점차 감소하게 되어 전류에 따른 유리염소의 생성 효율을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 전극의 교체시기를 짧아지게 한다. 또한 전해반응에서 오염물을 처리하기 위한 생성물의 농도를 유지하기 위하여 더 많은 전력비를 요구하게 된다.

본 연구에서는 일반 전해반응기의 단점인 불용성 염의 생성을 최소화하며 암모니아 제거하기 위하여 극전환 전해반응기의 극전환 주기와 암모니아 제거 특성을 실험하여 최적 조건을 도출하고자 하였다. 양극과 음극이 고정된 일반적인 전해반응

에서 일어나는 현상으로 금속이온이 전자를 얻어 환원되거나 수조 내에서 산소와 결합하여 불용성 염을 생성되는 것을 막고자 극전환을 이용하여 역반응을 일으켜서 부반응에 의해 생성된 오염물질을 분해하고자 하였다. 또한 극전환으로 인해 나타나는 전류의 손실로 인한 유리염소의 생성량 감소를 확인하여 최적의 극전환 주기를 찾고자 하였다. 이러한 결과를 순환여과식 양식법에 적용하여 극전환 주기, 전류 밀도, 순환횟수가 암모니아 제거에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 조업조건에 따른 암모니아 제거 및 fouling 현상을 최소화하기 위해 반응기 내부의 전극의 극전환을 이용하여 최적 조업조건을 도출하고자 하였으며, 본 실험을 바탕으로 하여 20 m<sup>3</sup>/day 급 pilot-scale 사육 시스템에서 실증 연구를 진행하였고, 극전환 전해반응 시스템을 이용한 순환여과식 양식장의 폐수 처리 및 전해반응의 적용가능성을 확인하고자 하였다.



## 제 2 장 문헌연구

### 2.1 암모니아

산업발전의 발전으로 인한 생활하수와 산업폐수 등의 인공 폐수 및 자연적 현상에 의한 수중의 질산염들은 인(P)과 함께 해양 생태계의 부영양화의 원인이 되고 있다. 이렇게 유입된 질소원은 암모니아성 질소, 질산성 질소, 아질산성 질소 및 유기질소의 형태로 존재한다. 특히 미처리 폐수 내에서의 질소원은 암모니아성 질소 60 %와 유기질소 40 %로 이루어져 있다 [16]. 유기 질소는 단백질 및 요소와 결합되어 있고 호기성 조건에서 세균에 의해 암모니아성 질소로 분해되는데 이를 암모니아화(ammonification)라고 한다[17].

자연 상태에서의 암모니아의 가수분해 식은 식 (2.1)과 같은 형태로 평형상태를 이루고 있다.



$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-pK_a} \quad (2.2)$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{10^{-pK_a}}{[H^+]} = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH}} = 10^{(pH - pK_a)} \quad (2.3)$$

$$pK_a = 0.09018 + \frac{2729.92[K]}{T[K]} \quad (2.4)$$

암모니아성 질소는 이온성 암모니아( $NH_4^+$ )와 비이온성 암모니아( $NH_3$ )로 이루어져 있으며 식 (2.3)의 비율로 존재한다. 식 (2.1)은 pH와 온도의 함수로써 pH와 온도의 증가로 비가역적으로 진행되어 비이온성 암모니아를 증가시킨다. 이때의  $pK_a$  값은 25 °C에서 대략 pH 9.2 정도로서  $NH_4^+$ 가  $NH_3$ 보다 높게 나타난다. 이 반응식은 pH, 온도, 염도 등의 인자들에 의해서 영향을 받는데 어류에 보다 더 독성을 나타내는

$\text{NH}_3$ 와 같은 경우 pH가 1이 증가할수록 대략 10 배 정도로 높은 값을 나타낸다.

온도의 증가와 염분의 감소는 비이온성 암모니아( $\text{NH}_3$ )의 농도를 감소시키는 역할을 하는데, 온도가 높을 경우에는  $\text{NH}_4^+$ 의 가수분해를 증가시키고, 염분은 이온세가 증가된 용액에서  $\text{NH}_3$ 의 활동을 감소시키게 된다. 온도와 pH 및 총 질소의 값이 같은 경우에 해수가 담수보다 약간 적은 비이온성 암모니아( $\text{NH}_3$ )를 함유하게 된다. Fig. 2.1 에 담수와 해수에서 pH에 따른 비를 나타내었다.

이러한 평형상태는 수온과 염분에 비해 pH에 많은 영향을 받으며, pH가 상승하면  $\text{NH}_3$ 양이 증가한다고 알려져 있다[18]. 또한,  $\text{NH}_3$ 는 비극성이고 지질에 가용성을 띠는 반면에 이온성 암모니아인  $\text{NH}_4^+$ 는 극성을 띠고 있기 때문에 수중에 녹아 원형 질막에 대한 투과성이 낮다.[19] 따라서, 수중의 비이온성 암모니아인  $\text{NH}_3$ 의 증가로 인해 어체의 삼투조절에 영향을 주어 어류의 성장 및 생장에 크게 영향을 미치며, 용존산소의 저하가 동반되면 대량 폐사의 원인이 되기도 한다[20,21].



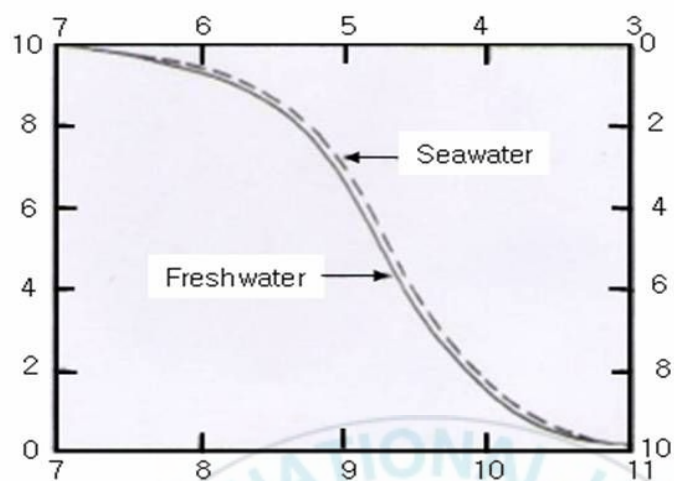
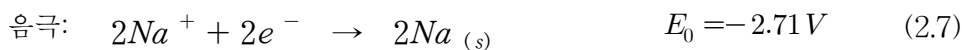
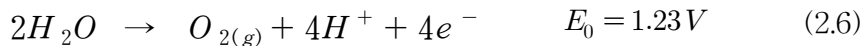
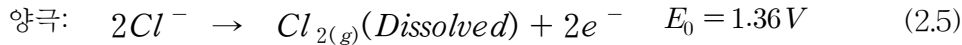


Fig. 2.1. Distribution diagram of ammonia in freshwater and seawater at 25 °C. (Freshwater curve from Butler[22]. Seawater curve drawn from equation in Whitfield[23].)

## 2.2 전해반응에 의한 암모니아 제거 특성

해수의 전기분해에 있어서 양극에서 염소가스가 발생된다. 환원 반응에서는 물이 분해되어 양극에서는  $\text{OH}^-$ 가 발생하고 음극에서는  $\text{H}^+$ 가 생성된다. 전기분해 반응기 내의 두 전극에서 일어나는 전극 반응은 식 (2.5) ~ (2.8)과 같이 나타난다.



다음과 같은 전해 반응에서 암모니아를 포함한 오염물질들은 양극에서 직접 산화 또는 간접 산화 과정에 의해 분해되고, 이 두 가지 과정을 Fig. 2.2 에서 보여주고 있다[24,25]. 양극에서의 직접 산화 반응에서의 오염물질 분해반응은 먼저 오염물질이 양극의 표면에 흡착되고 나서 양극의 전자 전달반응에 의해서 분해된다. 또한 간접 산화과정에서는 전해반응에 의해 생성된 유리염소나 산화된 금속이온과 같은 강한 산화제에 의해 오염물질이 분해되는 것을 말한다. 일반적으로 전해반응을 이용한 암모니아 제거는 간접 산화반응의 생성물인 산화제에 의한 분해 반응으로 파과점 염소주입법의 메카니즘과 동일하고 다음과 같이 진행된다.

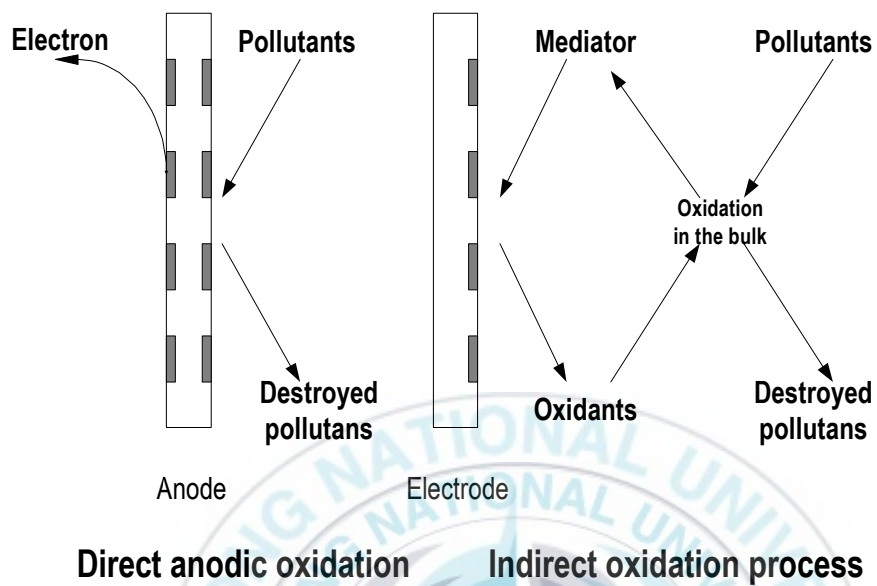
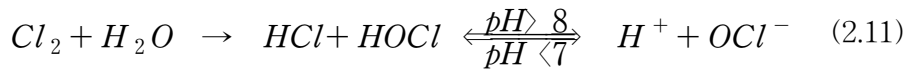


Fig. 2.2 The scheme of pollutant removal pathway in electrochemical oxidation process[11,25].

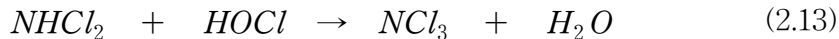
### 2.2.1. 염소 파과점

유리염소를 이용하여 암모니아를 산화시키는 반응에서 중간생성물인 클로라민을 생성하고 최종적 질소가스로 산화시켜 제거된다. Morris and Wei[26]에 의한 파과점 메카니즘을 Fig. 2.3 에 나타내었다.

전해반응에 의한 물과 염소가스의 반응으로 유리염소( $\text{HOCl}$ )를 생성하는 반응식은 식 (2.9)과 같고, 유리염소( $\text{HOCl}$ ) 및 유리염소 이온( $\text{OCl}^-$ )의 분율은 온도 및 pH의 영향을 받는데 온도 및 pH에 따른 유리염소 이온의 비를 Fig. 2.4 에 나타내었다.



유리염소가 양식 폐수 내의 암모니아와 반응하면 클로라민류를 생성하게 되는데 클로라민류에는 모노클로라민( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), 디클로라민( $\text{NHCl}_2$ ), 트리클로라민( $\text{NCl}_3$ )으로 나누어진다. 중간 생성물은 pH, 온도, 초기염소/암모니아 비에 따라 분율이 달라진다. pH에 의한 영향에 있어서 클로라민의 생성은 Fig. 2.5 에 나타내었다. 첨가된 염소의 양이 파과점이 도달하는데 필요한 양 이상이고 pH가 7 ~ 8 정도 이면 중간생성물로 생성된 모노클로라민은 질소가스로 산화되어 제거된다. 클로라민의 생성 반응은 식 (2.10) ~ (2.13)와 같이 진행된다[27].

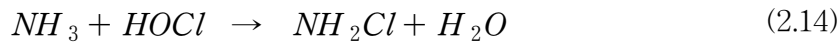


일반적으로 클로라민은 pH에 따라 수용액 상태에서 3가지 형태로 존재한다고 알려져 있다[28]. 파과점 염소반응에서 걸보기 반응속도를 Table 2.1 에서 보여주고 있다[29].

### 2.2.2. 모노클로라민 반응(Monochloramine reaction)

과과점 염소반응에 의한 모노클로라민과 디클로라민의 생성반응은 pH, 온도, 시간, 초기 염소/암모니아 비에 의존한다. 일반적으로 높은 염소/암모니아 비, 낮은 온도와 pH에서는 디클로라민의 생성량이 많다[30].

유리염소와 암모니아가 반응하여 모노클로라민을 생성하는 반응식은 식 (2.14)과 같이 나타낸다.



이 반응은 pH 7 ~ 8에서 염소/암모니아의 무게비가 5:1 이하 일 때 일어난다. 이 식의 반응속도상수는 pH에 영향을 크게 받아 pH 8.3에서 가장 높은 값을 가지며 그 이하 및 이상의 pH에서는 반응속도가 감소하게 된다. pH에 따른 모노클로라민 생성 반응속도를 Fig. 2.6 에 나타내었다[30,31].

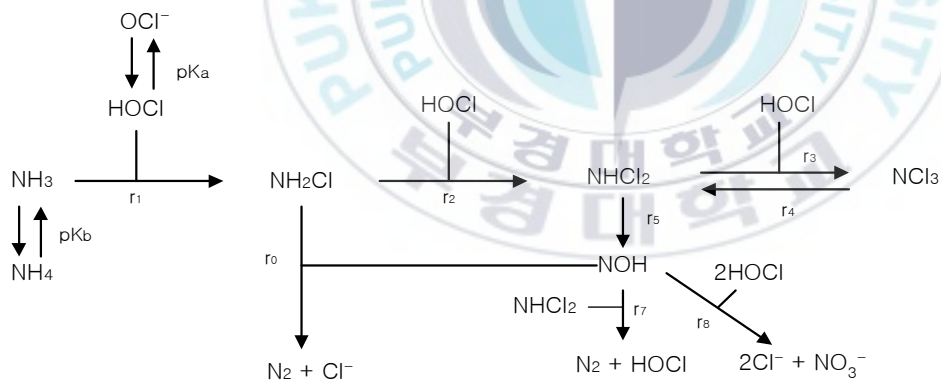


Fig.

### 2.3 Breakpoint mechanism of Morris and Wei[26]

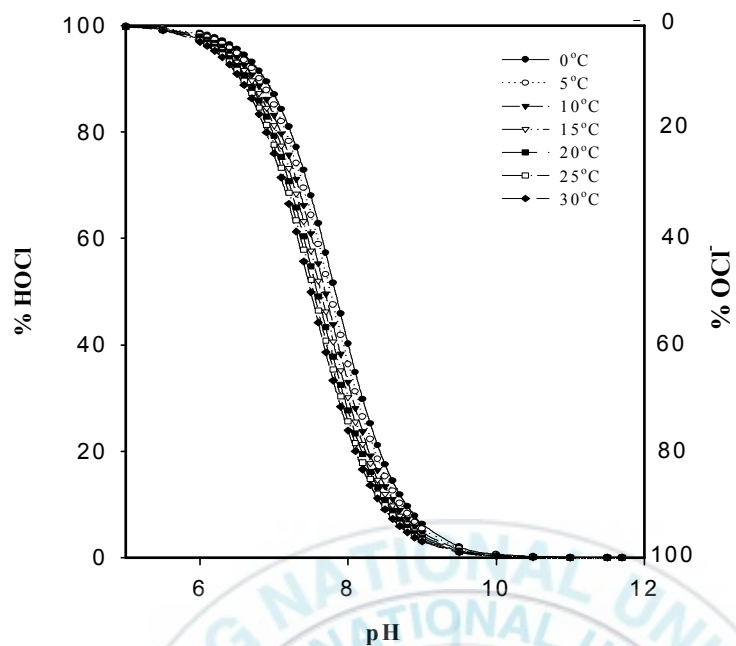


Fig. 2.4 Distribution of HOCl and OCl<sup>-</sup> in water at indicated pH level and temperature.

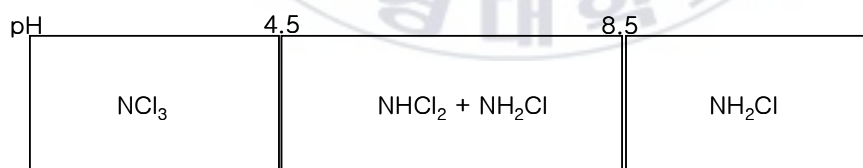


Fig. 2.5 Variation of chloramine on pH

Table 2.1 Observed reaction rate and relevant breakpoint reactions

| Breakpoint Reactions                               | Observed rate    | Component           |
|----------------------------------------------------|------------------|---------------------|
| $HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O$            | $r_1 = k_{10}CN$ | $C=[HOCl]+[OCl^-]$  |
| $HOCl + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$          | $r_2 = k_{20}CM$ |                     |
| $HOCl + NHCl_2 \rightarrow NCl_3 + H_2O$           | $r_3 = k_{30}CD$ | $N=[NH_3]+[NH_4^+]$ |
| $NCl_3 + H_2O \rightarrow NHCl_2 + HOCl$           | $r_4 = k_{40}E$  |                     |
| $NH_2Cl + H_2O \rightarrow NOH + 2H^+ + 2Cl^-$     | $r_5 = k_{50}D$  | $D=[NHCl_2]$        |
| $NOH + NH_2Cl \rightarrow N_2 + H_2O + H^+ + Cl^-$ | $r_6 = k_{60}SM$ | $E=[NCl_3]$         |
| $NOH + NHCl_2 \rightarrow N_2 + HOCl + H^+ + Cl^-$ | $r_7 = k_{70}SD$ | $S=[NOH]$           |
| $NOH + 2HOCl \rightarrow NO_3^- + 3H^+ + 2Cl^-$    | $r_8 = k_{80}SC$ |                     |

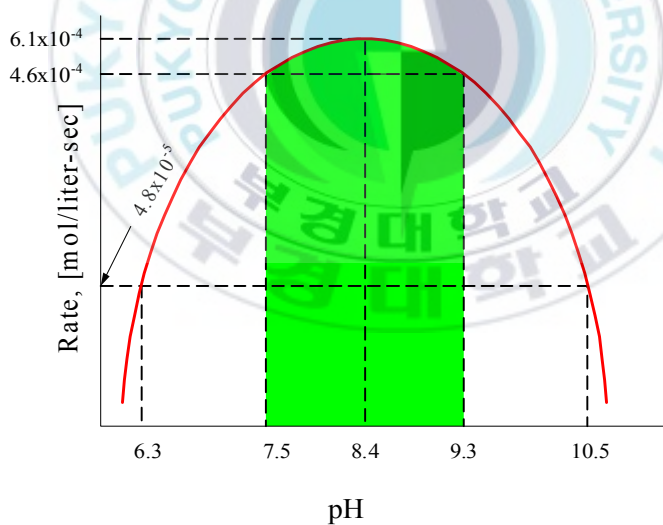
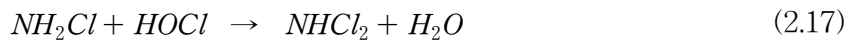
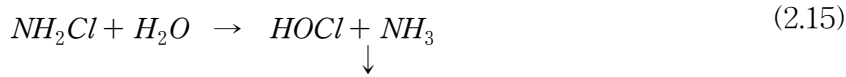


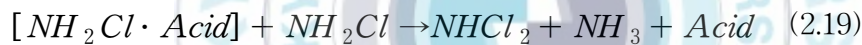
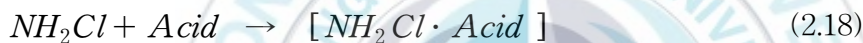
Fig. 2.6 Rate of monochloramine formation as a function of pH

### 2.2.3. 디클로라민 반응(Dichloramine reaction)

디클로라민의 생성반응은 pH 7 ~ 8 및 염소/암모니아 무게비가 10:1에서 일어난다. 모노클로라민의 가수분해 과정에서 발생하는 HOCl이 모노클로라민과 반응하여 디클로라민을 형성한다.



식 (2.15) ~ (2.17)은 pH에 영향을 받지 않는 1차 반응과 pH에 영향을 받는 2차 반응으로 분류된다. 2차 반응은 산성의 조건에서 빠르게 진행하고, 반응식은 식 (2.18) ~ (2.19)과 같다.



### 2.2.4. 트리클로라민 반응(Trichloramine reaction)

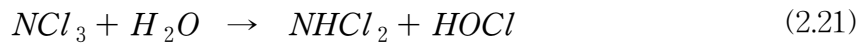
pH 7 ~ 8, 염소/암모니아 무게비가 15:1에서 일어나는 반응으로 식 (2.20)에 나타내었다.



트리클로라민은 pH가 5 이하로 떨어진 경우에는 동일한 Cl : NH<sub>3</sub> 몰 비에서도 생성된다. pH가 3이하로 낮아지면 트리클로라민의 생성속도는 크게 증가한다. 이는 pH 3 이하에서 존재하는 Cl<sub>2(aq)</sub>의 디클로라민에 대한 반응성이 HOCl의 생성속도보다 매우 크기 때문이다.

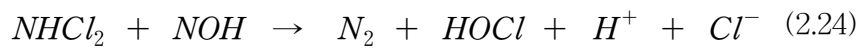
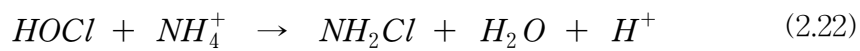
트리클로라민 생성의 역반응은 주로 pH가 7이상일 때 일어난다. 이때의 반응속도

상수는  $3.2 \times 10^{-5} (1 + 5.88 \times 10^{-5} [\text{OH}^-])$ 이다.



트리

클로라민은 과잉의 chlorine이 존재할 때 매우 안정하게 되므로 결국 분해속도는 떨어지게 된다. 그러나 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 폭기로 해결 가능하다. 클로라민의 소멸반응을 종합해 보면 다음 식 (2.22) ~ (2.24)와 같이 나타낼 수 있다[15].



## 제 3 장 실험장치 및 방법

### 3.1 실험장치

#### 3.1.1 암모니아 제거를 위한 전해 시스템

본 연구에 사용된 전해시스템의 공정 흐름도를 Fig. 3.1 에 나타내었다. 반응장치의 구성은 크게 수조, 직류전원공급기 (D.C powersupply), 전기분해 반응기, 극전환 장치, 혼합조 및 미반응 유리염소 제거를 위한 활성탄조로 구성되어 있다. 암모니아 제거 및 잔류 염소 생성을 위한 반응기는 원통구조(50 mm( $\phi$ )  $\times$  140 mm(H))로 두께 4 mm의 아크릴 관을 사용하여 제작하였다. 반응기 내부에 설치된 전극은 양극, 음극 모두 plate형 DSE(Dimensionally stable electrode, Ir coated titanium plate)를 사용하였으며, 전극의 크기는 20 mm  $\times$  100 mm, 전극간의 거리는 10 mm를 유지하였다. 수조는 용량이 개방형 수조를 사용하였으며, 암모니아와 유리염소의 충분한 반응을 위한 혼합조를 설치하였다. 또한 미반응 유리염소를 제거하기 위한 활성탄조(70 mm( $\phi$ )  $\times$  150 mm(H))는 두께 5 mm의 아크릴 원통 관을 사용하였다. 전기분해 반응을 위한 정전압 직류 전원공급기(GP-4305DU)를 사용하였으며, 자체 제작된 극전환 장치를 사용하였다. 극전환에 의한 전압 및 전류량을 측정하기 위해 digital multimeter(protek 506)를 PC와 연동하여 데이터를 수집하였고, 수조에서 반응기로, 혼합조에서 수조로 흐르는 유량을 조절하기 위하여 2 개의 정량펌프(Cole Parmer, Masterflex Model. 7623-47, 7620-47)를 사용하였다.

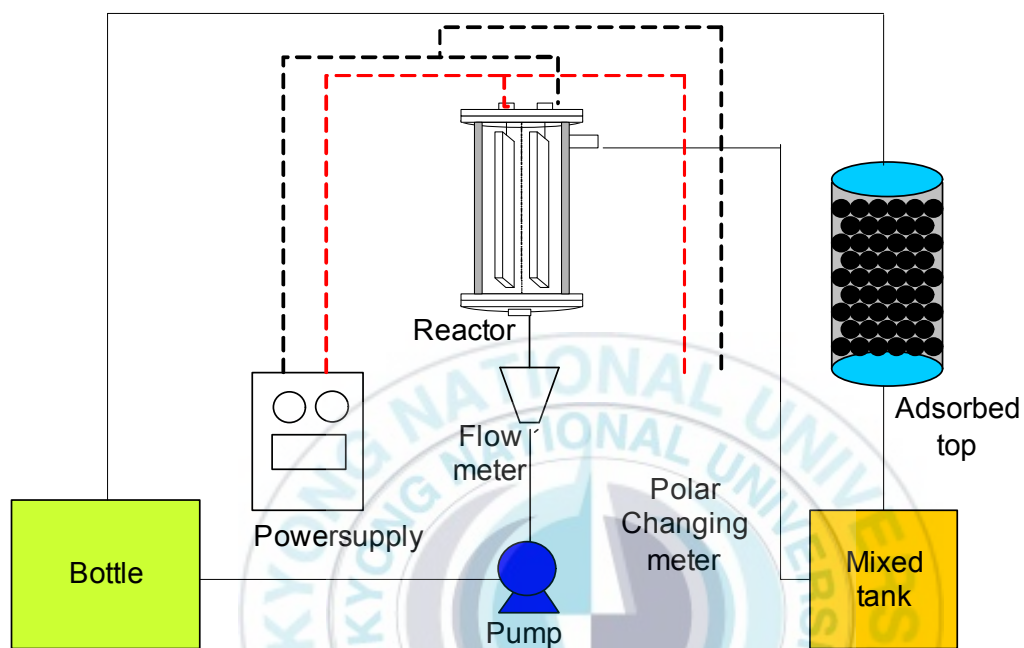


Fig. 3.1 Schematic diagram of experimental process for electrochemical treatment of ammonia in aquaculture wastewater (Lab-scale)

### 3.1.2. Pilot-scale 사육 시스템

극전환 전해반응 실험의 실증 연구를 위하여 고성에 위치한 부경대학교 연구센터에 pilot-scale의 장치를 설치하여 전해 반응을 이용한 순환여과 시스템의 적용 가능성 및 반응기 효율을 살펴보았다. 본 연구에 사용된 pilot-scale 전해반응 장치의 공정 흐름도를 Fig. 3.2에 나타내었다. 장치는 크게 양식장에 사용되는 40 m<sup>3</sup> 크기의 수조와 양식 폐수의 전기화학적 처리를 위한 반응기, 직류 전원공급기, 폭기조, 혼합조 및 활성탄 여과조로 나뉜다.

반응기는 높은 유량에 따른 와류현상을 줄이기 위한 팔각형의 형태로 외부에서 반응 여부를 확인하기 위하여 전면에는 아크릴 평판을 이용하였고, 반응기 본체는 PVC를 가공하여 제작하였다. 전해반응에 사용한 전극은 양극과 음극 모두 mesh형 불용성 전극을 사용하였다. 전극의 크기는 200 mm × 350 mm이며 반응기의 부피를 줄이기 위하여 12 장의 전극을 5 mm 간격으로 병렬식으로 설치하였고 재질은 티타늄에 이산화이리듐을 코팅 처리하여 제작하였다.

Pilot-scale의 전해반응기에 전류를 공급하기 위하여 30 ~ 200 A까지 조절이 가능한 가변식 정류기를 사용하였다. 전해 반응기 내의 체류시간이 3 ~ 5초이므로 충분한 반응시간과 균일한 혼합을 위하여 충전물을 채워서 하부에서 폭기를 시켜주는 충전탑을 설치하였고, 이후 혼합조로 유입되도록 하였다. 혼합조 내에서 충분한 혼합시간 및 반응을 시킨 후, 유출수 중에 존재하는 미반응 잔류염소를 제거하기 위하여 활성탄 흡착탑을 설치하였고 흡착탑 하부에는 일정량의 모래를 넣어 여과조의 역할을 하도록 제작하였다.

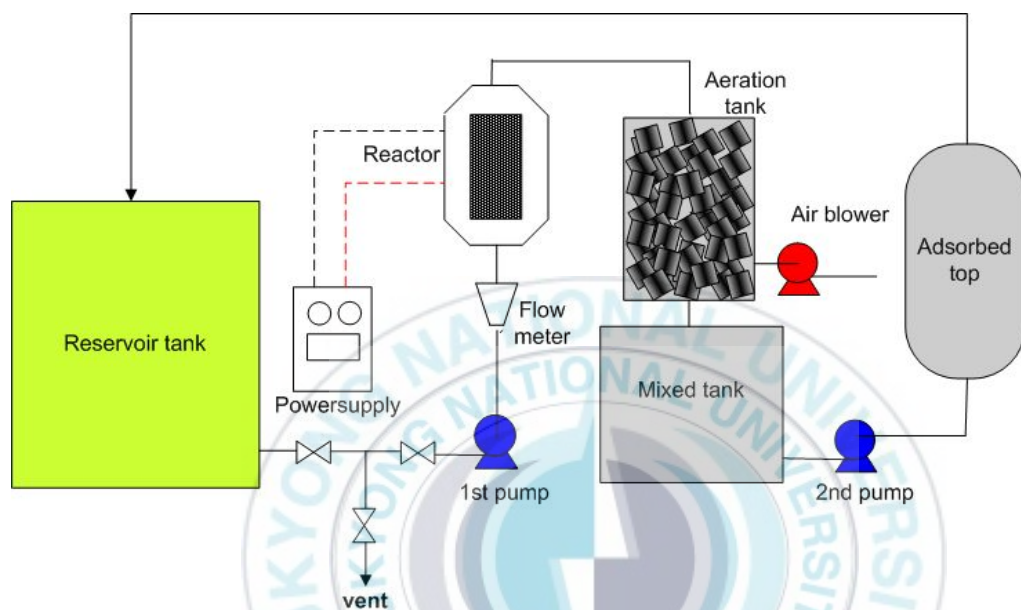


Fig. 3.2 Schematic diagram of experimental process for electrochemical treatment of ammonia in aquaculture wastewater (Pilot-scale)

### 3.2 실험 방법

#### 3.2.1 극전환 장치를 이용한 전해반응에서의 fouling 현상 확인 및 유리염소 생성 실험

본 실험은 극전환 주기에 따른 불용성 염의 생성에 의한 fouling 현상을 확인 및 생성물인 유리염소의 생성 효율을 확인하고자 하는 실험이다.

전해반응에 있어서 극전환법을 적용하여 전극 표면 및 반응기 내부에 생성되는 불용성 염의 영향을 확인하기 위하여 시간에 따른 전류의 감소를 확인하였다. 극전환 주기를 0 ~ 120초로 변화시키면서 240분간 전류밀도의 변화를 관찰하였다. 불용성 염 조성을 확인하기 위하여 반응기 내부의 시수(2.0 L)를 GF/C filter를 이용하여 여과시킨 후, filter에 걸러진 고형물은 세척·건조하여 XRF(X선 형광분석기)로 정성 분석을 하고, 여과된 해수는 회석 후 알칼리 토금속인 마그네슘과 칼슘의 농도를 측정하기 위하여 AAs(원자흡광도기)를 이용하여 생성되는 불용성 염의 제거 효율을 확인하였다.

극전환 주기에 따른 전류의 손실로 인한 유리염소의 생성량 감소를 확인하기 위한 실험으로 초기 유량을 6.67 L/hr, pH 7.8로 하여 극전환 주기를 0 ~ 120초로 변화시키면서 60분간 실험하였다. 극전환 주기에 따른 유리염소의 생성량 및 효율을 알아보기 위하여 DPD method[32]를 이용하여 유리염소의 농도를 측정하였다.

### 3.2.2 순환식 전해반응을 이용한 암모니아 실험

본 실험은 순환식 양식장을 모델로 한 전해반응기를 이용하여 전해 반응에 의해 생성된 유리염소에 의한 암모니아 제거 실험을 하였다.

전해 반응을 위한 대상수로 인공해수염(Coral reef salt)을 이용하여 조제한 해수를 기본 시수로 사용하였고,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 를 이용하여 수중의 암모니아의 농도를 조절하였다. 먼저 전류밀도에 따른 암모니아 제거를 확인하기 위하여, 순환 시스템내의 유량을 20L 수조의 1일 8회 순환 기준인  $6.67 \text{ L/hr}$ 로 하고, 전류 밀도를  $20 \sim 60 \text{ A/m}^2$  까지 변화시키면서 24시간 동안의 초기에 주입된 암모니아의 농도 변화를 측정하였다. 초기 암모니아의 농도를  $2 \text{ mg/L}$ , pH 7.8로 고정하여 전류의 세기에 따른 암모니아의 제거 능력을 확인하였다.

순환횟수에 따른 암모니아 제거를 확인하기 위한 실험으로 전류 밀도를  $50 \text{ A/m}^2$ , 초기 암모니아 농도를  $2.0 \text{ mg/L}$ 로 하여 해수의 1일 순환횟수를  $5 \sim 12$ 회( $4.14 \sim 10.02 \text{ L/hr}$ )로 변화시키면서 24시간 동안 암모니아 제거 실험을 하였다. 또한 암모니아의 초기 농도에 따른 암모니아 제거 성능을 확인하기 위하여 초기 암모니아의 농도를  $1.0 \sim 4.0 \text{ mg/L}$ 로 변화시켜 주입하였고, 전류밀도를  $50 \text{ A/m}^2$ , flow rate를 1일 순환횟수 8회 기준인  $6.67 \text{ L/hr}$ 로 하여 240분간 측정하였다.

본 실험에서 제거되는 암모니아의 농도를 확인하기 위하여 Indophenol 법[32]을 이용하였고, 정해진 시간마다 샘플링 한 시수는 수중의 유리염소에 의한 제거 반응이 더 이상 일어나는 것을 막기 위하여  $0.1 \text{ N}$  티오황산나트륨 용액을 주입하여 유리염소를 중화시킨 다음 암모니아를 분석하였다.

### 3.2.3 Pilot-scale 사육시스템 운전

Pilot-scale ( $20 \text{ m}^3/\text{day}$ )의 순환 여과 사육시스템의 성능을 평가하기 위하여  $20\text{m}^3$ 의 해수에 참돔 200 kg을 사육하였다. 수조 내 어류의 쇼크 및 정상적인 활동을 위하여 1일 1회 새로운 해수가 유입되도록 하였다. 어류의 성장 및 암모니아 발생을 위한 사료는 어체의 크기에 적합한 10 mm 크기의 배합사료를 사용하였고, 급이량은 참돔 무게의 2.5 %인 5.0 kg을 1일 2회로 나누어 12시간마다 주입하였다.

유량 및 전류 따른 유리염소 생성을 확인하기 위하여 전류를 40 ~ 185A, 유량을 5 ~ 15  $\text{m}^3/\text{hr}$ 로 하여 유리염소 생성 효율을 확인하였다. 순환횟수에 따른 암모니아 제거 실험을 위하여 전류는 80 A로 고정하고, 1일 순환횟수를 6 ~ 10회까지 변화시키면서 120시간 동안 수조 내의 암모니아 농도를 확인하였다. 또한, 전해 반응에 의해 생성된 유리염소가 수조 내의 암모니아뿐만 아니라 부유물질 및 질산성 질소에 미치는 영향을 확인하기 위하여 TSS method (Total suspended solid for seawater, [32])과 수질 분석기를 이용하여 농도를 측정하여 pilot scale 장치의 적용 가능 여부를 확인하였다.



## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 극전환에 의한 fouling 현상 확인

#### 4.1.1 극전환 주기에 따른 전류밀도 변화 및 유리염소 생성 효율

전해반응에서는 전자의 흐름에 따른 산화·환원 반응에 의하여 수중에 존재하는 금속이온이 금속 및 불용성 염으로 생성되어 전극에 부착되거나 수중의 탁도를 높이는 현상을 일으킨다. 이러한 현상과 더불어 정전압 상태에서 초기에 주어진 전류는 시간에 따라 감소하는 것으로 나타난다. 해수의 전해반응에 있어서는 유리염소 생성 효율만큼 유리염소의 일정 생성농도를 맞추기 위한 동일 전압에서 정전류 상태를 유지하는 것이 중요하다.

Fig. 4.1에서는 극전환 주기에 따른 전류의 형태를 확인하기 위하여 극전환 주기를 0 ~ 120초로 변화시키면서 전류를 측정하였다. 극전환주기를 0초로 하여 240초간 전류를 측정하였을 때 전류 흐름이 시작되고 정상상태까지 도달하는 약 0.1초의 시간까지의 전류 손실이 발생하므로 실제 생성물의 농도보다 낮은 농도의 생성물이 나오게 된다. Fig. 4.1에서 전류의 값이 음수(-)를 가지는 이유는 극전환으로 인한 전류의 흐름이 반대로 이루어지기 때문이다.

Fig. 4.2에서는 전기분해 반응시 생기는 분극 현상으로 인한 전류의 감소를 확인하기 극전환주기를 0초에서 120초로 변화시키면서 4시간 동안 실험한 결과를 나타냈다. 전극 면적을 기준으로 계산한 초기 전류 값은 100 mA (전류밀도: 50 A/m<sup>2</sup>)이며 극전환을 하지 않았을 경우 전류밀도가 70 mA(전류밀도: 35 A/m<sup>2</sup>)까지 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 수중에 존재하는 금속류가 전자를 받아 환원되어 금속 형태로 석출되거나 전해반응에 의해 수중의 산소나 OH<sup>-</sup>와 만나 금속산화물 및 수산화물이 생성되어 물에 잘 녹지 않고 전극표면에 부착되기 때문인 것으로 보인다. 극전환을 하였을 경우, 극전환 주기가 짧을수록 시간에 따른 전류밀도의 감소 현상이 줄어들었다. 특히, 240 분간의 전해반응에서는 극전환 주기가 60초일 때 전류는 10 mA 정도 감소하였으며 그 이하의 극전환 주기에서도 이와 유사한 결과를

보였다.

Fig. 4.3에서는 수중의 pH를 일반 해수 기준인 pH 7.8, 순환식 반응기의 1일 8회 순환인 6.67 L/hr로 유량을 고정시킨 후, 극전환 주기에 따른 유리염소 생성량을 확인하였다. 유리염소의 생성량에 있어서 전류 밀도가 증가함에 따라 수중에 발생하는 유리염소의 농도는 증가하지만 극전환 주기가 짧아질수록 전류 손실에 의한 생성물의 농도가 낮음을 확인할 수 있다. Fig. 4.4 는 극전환에 따른 유리염소 생성 효율을 나타내고 있다. 극전환을 하지 않았을 경우, 유리염소 생성율은 80 ~ 85 %를 유지하고 있으나 극전환을 하는 경우에는 극전환 주기가 짧아질수록 유리염소 생성 효율은 낮아진다. 극전환을 하지 않았을 때 유리염소의 생성 효율은 85 % 이상이었고, 주기가 60, 120초일 때 유리염소의 생성량은 80 %, 주기가 10초일 때는 약 65 %로 나타났다. 따라서 생성물인 유리염소의 생성효율에 있어서는 극전환을 하지 않거나 극전환 주기가 길수록 높은 효율을 나타냈다.

극전환 주기에 따른 유리염소의 생성 효율이 중요한 요소이기 때문에 극전환 주기를 길게 하여야 한다. 그러나 장시간 전해반응에 있어서 동일전압에서 fouling 현상으로 인한 전류밀도의 감소 또한 중요한 인자이므로 전류밀도의 하락폭이 작고 높은 효율을 보이는 극전환 주기 60초가 가장 적합할 것으로 보여진다.

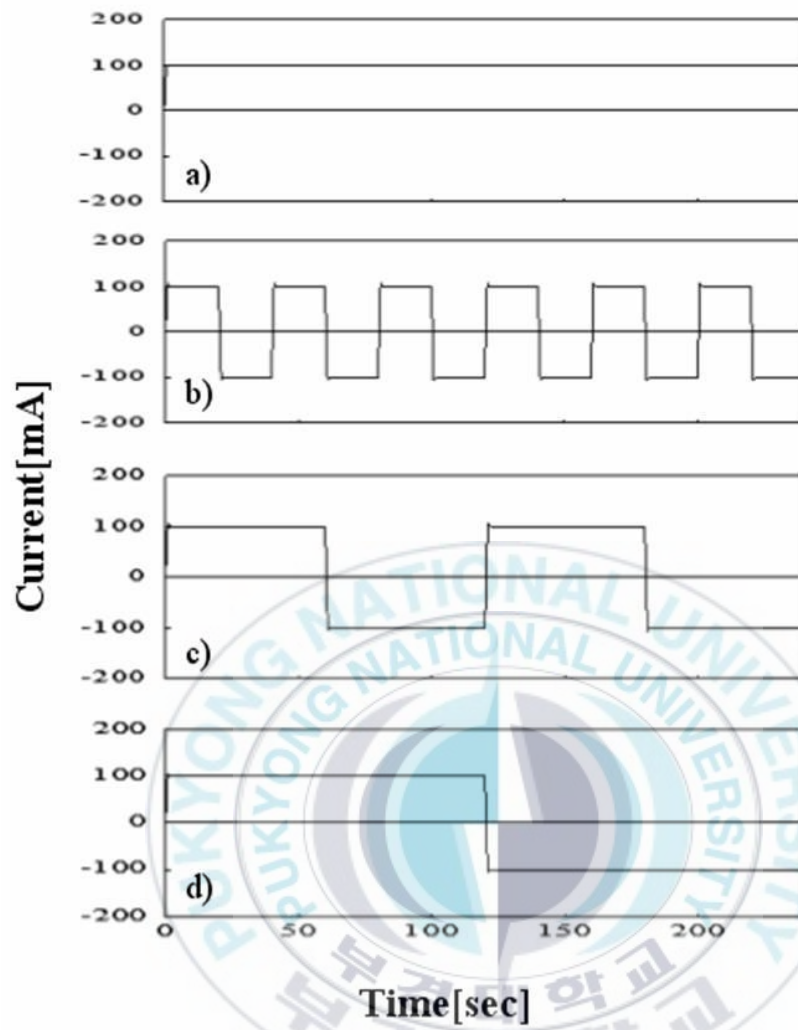


Fig. 4.1 Current variation on period of switching poles

((a): 0 sec, (b): 20 sec, (c): 60 sec, (d): 120 sec)

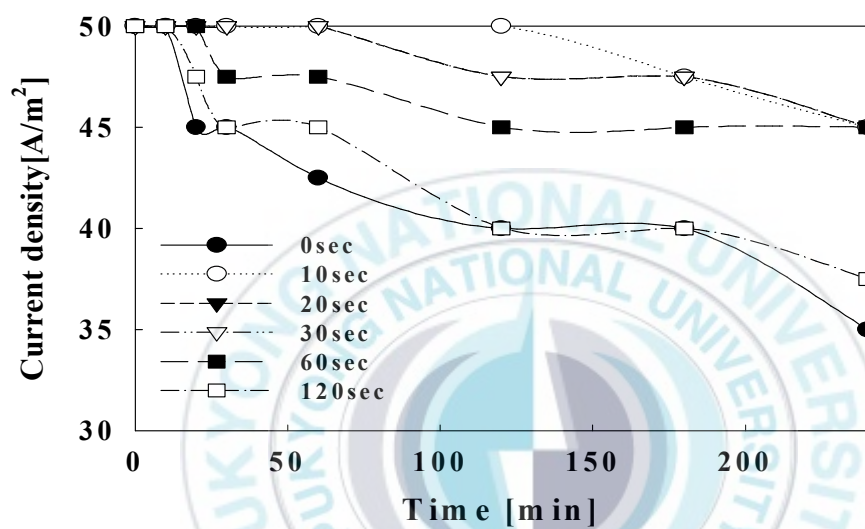


Fig. 4.2 Reduction of Current density on switching poles  
(Initial flow rate: 6.67 L/hr, pH: 7.8)

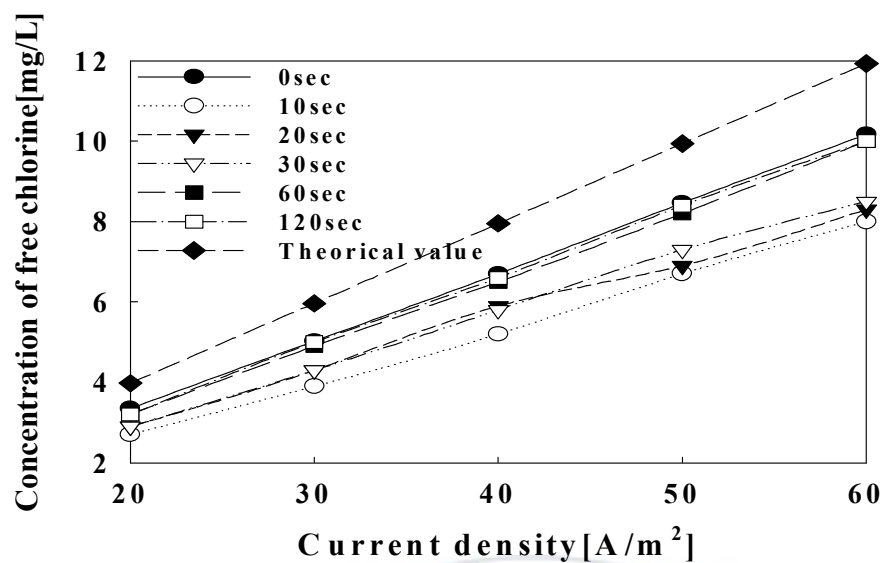


Fig. 4.3 Concentration of free chlorine on period of switching poles  
(Initial flow rate: 6.67 L/hr, pH: 7.8)

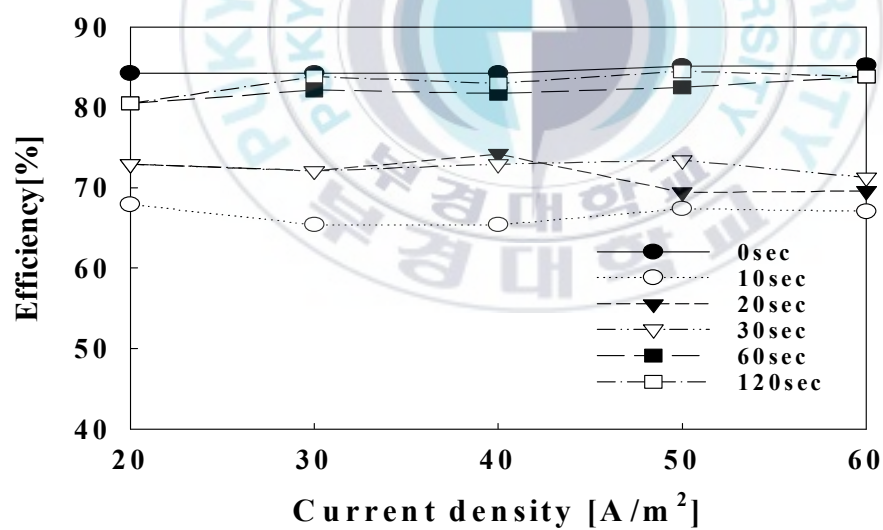


Fig. 4.4 Efficiency on period of switching poles  
(Initial flow rate: 6.67 L/hr, pH: 7.8)

#### 4.1.2 극전환에 따른 침전물의 생성 특성

전해반응시 생성되는 불용성 물질은 전극에 달라붙어 전극의 표면적을 줄이게 되므로 동일 전류에서 더 높은 전압을 필요로 하게 되어 더 많은 전력비가 필요하게 한다. 이러한 불용성 물질의 성분이 금속 물질을 확인하기 위하여 극전환 주기를 달리하여 생성되는 불용성 염의 조성을 확인하였다. 불용성 염을 생성하는 물질 중 마그네슘을 예로 들면, 극전환을 하지 않았을 경우 식 (4.1) ~ (4.3)과 같은 반응을 하게 되어 흰색의 침전물을 생성하였다.



전해반응 후 생성된 불용성 염의 성분을 분석한 결과, Fig. 4.5 와 같이 fouling 현상을 일으키는 금속은  $Mg > Zn > Ca > Cu > Si$  순으로 나타났으며, 알칼리 토금속인 마그네슘과 칼슘의 무게비가 전체의 70%이상을 차지하였다. 해수 중에 존재하는 마그네슘 및 칼슘의 양이 전해반응에서 생성되는 불용성 염의 생성으로 인해 줄어드는 양과 동일하므로 240분간 극전환 주기에 따른 AAs(원자흡광도기)를 이용하여 수중의  $Mg^{2+}$ 와  $Ca^{2+}$ 의 농도를 측정하였다. Fig. 4.6 에서는 극전환을 하지 않거나 극전환 주기가 길어질수록 수중에 존재하는 이온의 양이 줄어드는 양이 많아짐을 확인 할 수 있다. 극전환을 하지 않거나 극전환 주기를 120초로 하였을 때는 약 60 ~ 100 mg/L의  $Ca^{2+}$ 이 줄어들었다. 반면 극전환 주기를 60초 이하로 하였을 때 수중의  $Ca^{2+}$ 의 농도는 20 mg/L 이하로 줄어들었다. 극전환 주기가 10초 일 때 수중의  $Ca^{2+}$ 의 농도 변화는 10 mg/L 이하로 나타났으며 시간이 흐름에 따라 수중의 불용성 염이 거의 생성되지 않음을 확인할 수 있었다. 극 전환 주기에 따른  $Mg^{2+}$ 의 농도 변화에 있어서도 극전환을 하지 않았을 때 줄어드는  $Mg^{2+}$ 의 농도는 약 70mg/L 정도로 전체의 조건 중에서 가장 높은 감소량을 보였다. 극전환 주기가 20 ~ 60초일 때  $Mg^{2+}$ 의 농도는 240분 후에 제거량이 약 40 mg/L 로 전체 양의 3.2 %

정도 감소하였고, 극전환 주기를 10초로 하였을 때는 제거량이 약 20 mg/L 로 1.6 % 정도 감소하는 것으로 나타났다.

극전환 주기에 따른  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도 변화에서 주기가 짧을수록 수중의  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도 변화가 작아지는데 이것은 전해반응에서 부반응에 의해 생성된 불용성 염이 극전환에 의하여 다시 분해되어 되는 반복적인 현상을 일으키면서 전극에 부착되지 않고 수중에 존재하기 때문인 것으로 보여진다.



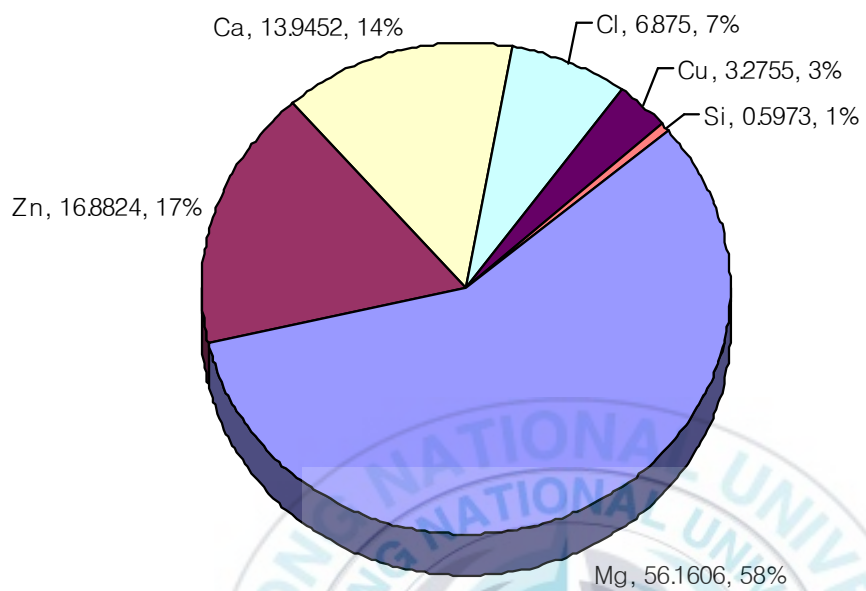


Fig. 4.5 Composition of precipitates by electrolysis

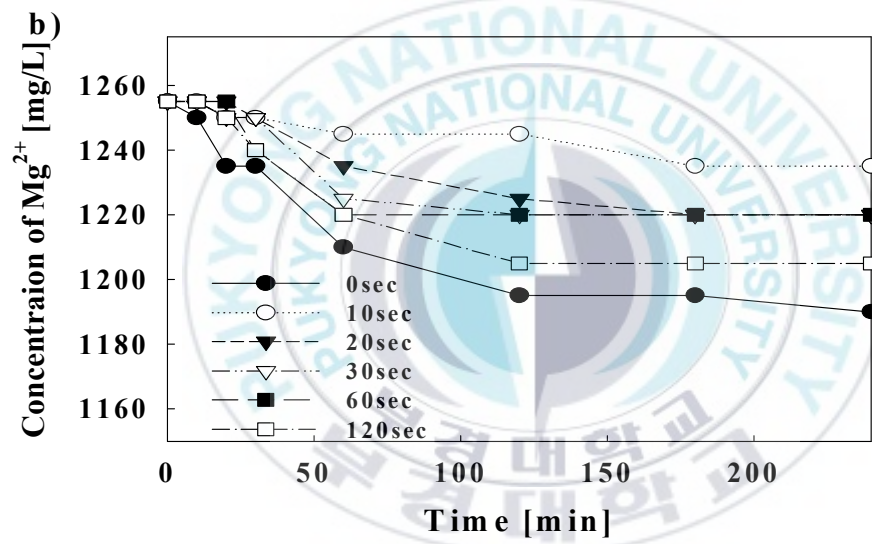
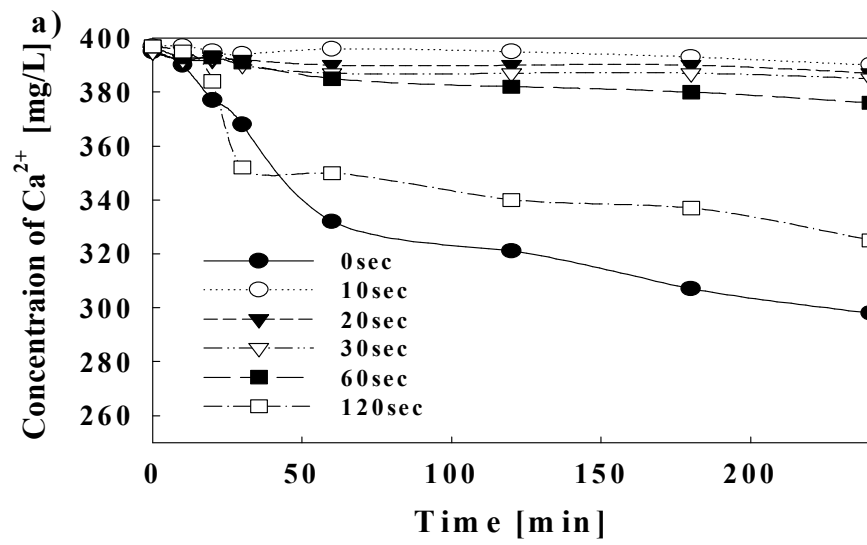


Fig. 4.6 Concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on switching poles

( (a):  $\text{Ca}^{2+}$ , (b):  $\text{Mg}^{2+}$  )

## 4.2 암모니아 제거 특성

### 4.2.1 전류밀도에 따른 암모니아 제거 특성

본 연구에서는 전류밀도에 따른 유출수 중의 암모니아 농도, 제거 효율 및 제거 속도를 Fig. 4.7 ~ 4.9 에 나타냈다. 전류 밀도에 따른 암모니아 제거를 확인하기 위하여 초기 암모니아 농도를 2.0 mg/L로 하여 24시간 수조내의 암모니아 농도를 측정하였다. Fig. 4.7 은 전류밀도에 따른 암모니아의 농도 변화를 나타낸 것으로 시수를 24시간 순환하였을 때 전류밀도가 증가할수록 수중의 암모니아 농도는 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 전류밀도 높을수록 생성되는 유리염소의 농도가 높아지므로 수중의 암모니아를 모노클로라민 형태로 바꾸어 수중의 암모니아를 제거하는 것으로 알려져 있다. 이는 암모니아가 유리염소에 의해 제거 되는 첫 단계로써 식 (4.4)의 모노클로라민의 생성반응으로 설명할 수 있다.



이 반응은 암모니아와 유리염소에 대하여 2차 반응으로서 식 (4.5)과 같은 속도식으로 나타낼 수 있다[33]. 전류밀도가 증가할수록 유리염소 생성량이 증가하여 암모니아 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

$$r_{NH_2Cl} = k[HOCl][NH_3] \quad (4.5)$$

전류밀도에 따른 암모니아 제거량에 있어서는 초기 반응시작 후 3시간 동안 수조내의 암모니아 농도가 급격히 떨어지며 각 전류밀도에서의 최종 제거량의 50 % 이상을 제거함을 확인할 수 있었다. 이것은 전류밀도에 따라 생성된 유리염소가 3시간 이내에 수조내의 많은 양의 암모니아를 제거함을 보여준다.

Fig. 4.9는 일정한 유량에서 전류밀도가 증가할수록 암모니아제거 효율은 증가하였으며, 최종 24시간 후에는 전류밀도에 따라 55.4 ~ 100 %의 제거율을 나타내었다. 이 결과 암모니아 제거율은 60 A/m<sup>2</sup>에서 가장 높게 나타났지, 본 실험조건에서 전류밀도가 50 A/m<sup>2</sup>에서 유량이 6.67 L/hr(순환횟수: 8회) 이상 일 때 암모니아의

제거 효율이 약 90 % 이상으로 나타났다.

$$\eta = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (4.6)$$

여기서,  $\eta$  : 암모니아 제거효율

$C_0$  : 초기 암모니아 농도(mg/L)

$C$  : 처리수 암모니아 농도(mg/L)

Fig. 4.9 에서는 전류의 세기 및 시간에 따른 암모니아 제거속도를 나타낸다. 암모니아 제거속도는 식 (4.7)에 따라 계산된다.

$$-r_{Tan} = \frac{C - C_0}{V} \times Q = \frac{C - C_0}{\tau} \quad (4.7)$$

여기서,  $-r_{Tan}$  : 암모니아 제거속도(mg/L·hr)

$C_0$  : 초기 암모니아농도(mg/L)

$C$  : 처리 후 암모니아 농도(mg/L)

$V$  : 반응기 부피(L)

$Q$  : 부피 유량(L/hr)

전류밀도에 따른 암모니아 제거속도에 있어서 1시간 반응시켰을 때 제거속도는  $1.75 \times 10^{-3} \sim 3.18^2 \text{ mg/L}\cdot\text{hr}$ 로 나타났으며 24시간 후에는  $4.62 \times 10^{-3} \sim 8.33 \times 10^{-3} \text{ mg/L}\cdot\text{hr}$ 의 제거속도를 보였다. 이 결과 제거속도도 전류밀도가 높을수록 증가하는 것으로 나타났다. 전류밀도가  $60 \text{ A/m}^2$ 일 때 제거속도는 가장 높았지만 본 실험에서는  $50 \text{ A/m}^2$  이상에서는 거의 비슷한 결과를 나타냈다. 최종 24시간 후에는 전류밀도가  $30 \text{ A/m}^2$ 에서  $40 \text{ A/m}^2$ 로 바꾸었을 때 제거속도가 다소 증가하였지만 시간당 제거량이 가장 많은 2시간 이내의 반응에서는  $40 \text{ A/m}^2$ 에서  $50 \text{ A/m}^2$ 로 변화시켰을 때 제거속도가 50 %이상 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 암모니아 제거에 있어서 전류밀도는  $50 \text{ A/m}^2$ 이 적합한 것으로 나타났다.

전류밀도에 따른 암모니아 제거에 있어서 우선 낮은 전류밀도에서는 유리염소의 생성속도가 낮아 암모니아와 반응하는 잔류염소가 적게 되어 상대적으로 암모니아 제거효율도 적었으며, 높은 전류밀도에서는 유리염소의 생성속도가 증가하여 암모니아와 반응하는 잔류염소 많이 생성되어 제거효율이 증가하게 된다[34-36].



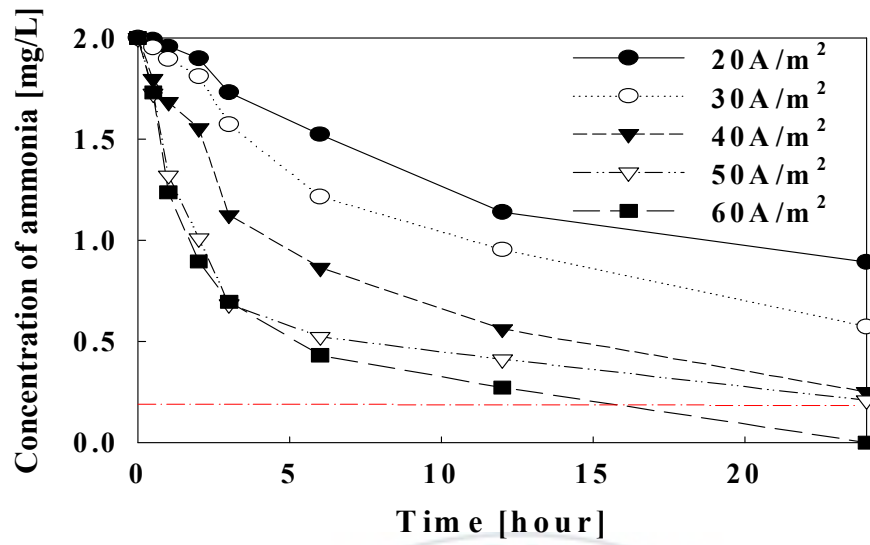


Fig. 4.7 Concentration of ammonia on current density  
(Initial flow rate: 6.67 L/hr, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 2.0 mg/L)

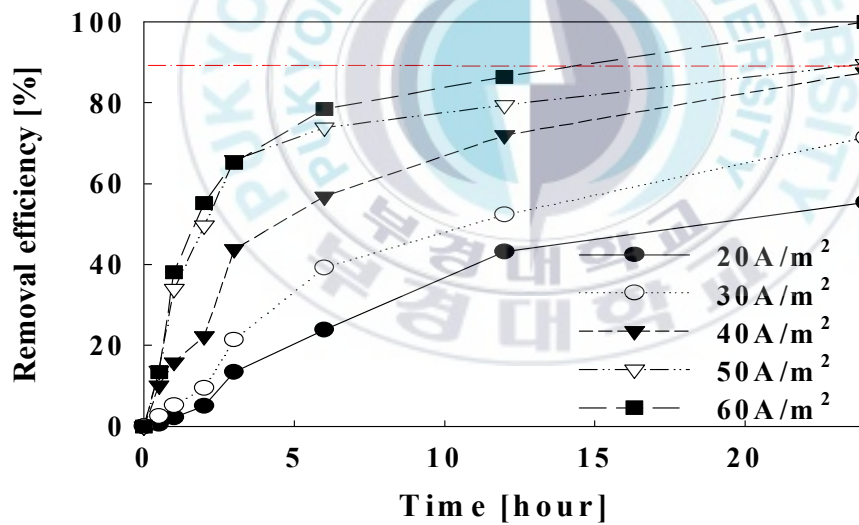


Fig. 4.8 Removal efficiency of ammonia on current density  
(Initial flow rate: 6.67 L/hr, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 2.0 mg/L)

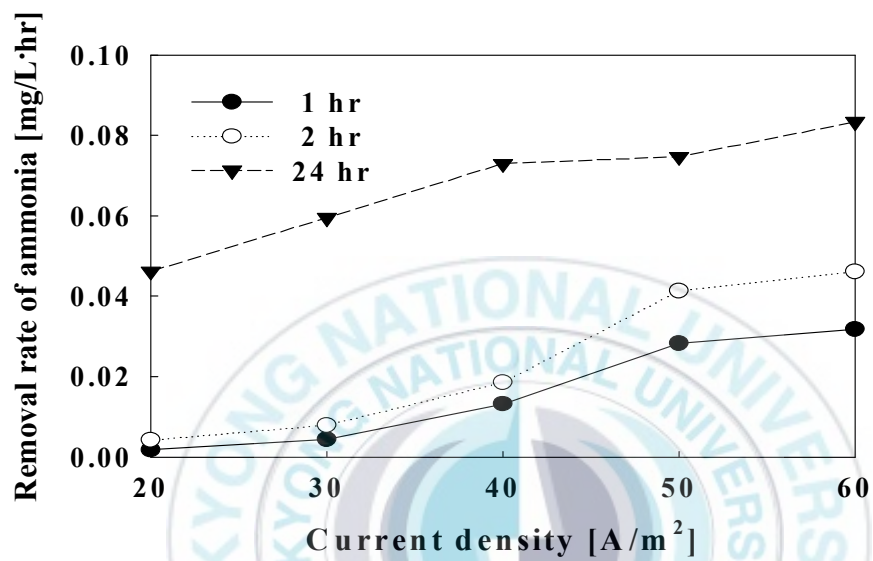
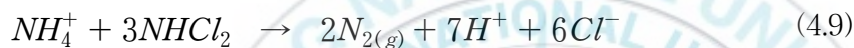
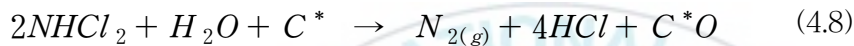


Fig.4.9 Removal rate of ammonia on current density  
(Initial flow rate: 6.67 L/hr,  $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L)

#### 4.2.2 순환횟수에 따른 암모니아 제거 특성

일반적으로 수중의 암모니아 제거를 위한 유리염소 생성에 있어서 동일 전류 일 때 유리염소 생성 효율은 유량에 반비례한다. 따라서 순환하지 않는 1회 반응시스템에서는 유량을 낮춰서 체류시간을 증가시켜 주는 것이 유리염소 생성 농도에 있어서 유리하다. 그러나 순환횟수에 따른 수중의 암모니아 농도를 확인한 결과 Fig. 4.10 과 같이 나타났다. 이 결과에서 순환횟수가 증가함에 따라 암모니아 농도가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 순환횟수가 높아질수록 유량이 높아지므로 암모니아 제거율이 떨어질 것으로 보이지만, 50 A/m<sup>2</sup>의 전류밀도에서 생성된 유리염소가 암모니아와 반응하여 클로라민 형태로 바뀌면서 활성탄 흡착탑에서 제거되는 것으로 보여진다. 디클로라민과 활성탄의 반응은 다음 식 (4.8) ~ (4.9)과 같다.



디클로라민과 활성탄의 반응은 다른 염소 종류보다 매우 빠르게 진행된다. 여러 종류의 염소와 활성탄의 반응속도는  $NHCl_2 > HOCl > OCl^- > NH_2Cl > NH_3$  의 순서를 갖는다[37-39].

Fig. 4.11 에서는 순환횟수에 따른 제거효율을 나타내고 있다. 순환횟수가 9회 이상일 때 6시간 이내에 수조 내의 암모니아가 90 % 이상 제거 되고, 순환횟수가 8회 일 때 24시간 후에 암모니아 제거 효율이 90 %에 도달하였다. 또한 1일 7회 이하의 순환을 할 경우에는 수중의 암모니아 농도가 권장기준인 0.2 mg/L-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이상 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 순환횟수의 조절에 따른 수조내 암모니아 농도를 0.2 mg/L 이하로 유지하기 위해서는 1일 순환횟수를 8회(6.67 L/hr) 이상으로 하여야 할 것으로 나타났다.

Fig. 4.12는 1일 순환횟수에 따른 수조내의 암모니아 제거속도를 나타내었다. 일정한 전류밀도에서 순환횟수가 증가할수록 제거속도는 증가하였으며, 1일 순환횟수가 5 ~ 12회(4.17 ~ 10.0 L/hr)에서 24시간 운전시  $6.37 \times 10^{-2} \sim 8.33 \times 10^{-2}$

mg/L·hr의 제거속도를 보였다. 시간당 제거량이 가장 많은 1시간 이내의 반응에서는 순환횟수에 따라  $5.17 \times 10^{-3} \sim 2.9 \times 10^{-2}$  mg/L·hr로 나타났으며, 12회에서 가장 높은 제거속도를 보였으나 8회 이상의 순환횟수로 운전시에는 제거속도가 거의 비슷하였다.

순환횟수에 따른 암모니아 제거에 있어서 순환횟수가 1일 8회 이상이 적합하였으며 순환횟수가 적을 경우, 수중의 암모니아가 제거되는데 오랜 시간이 소요되므로 빠른 시간 내에 높은 제거를 필요로 하는 폐쇄형 시스템에서는 부적절할 것으로 판단된다.



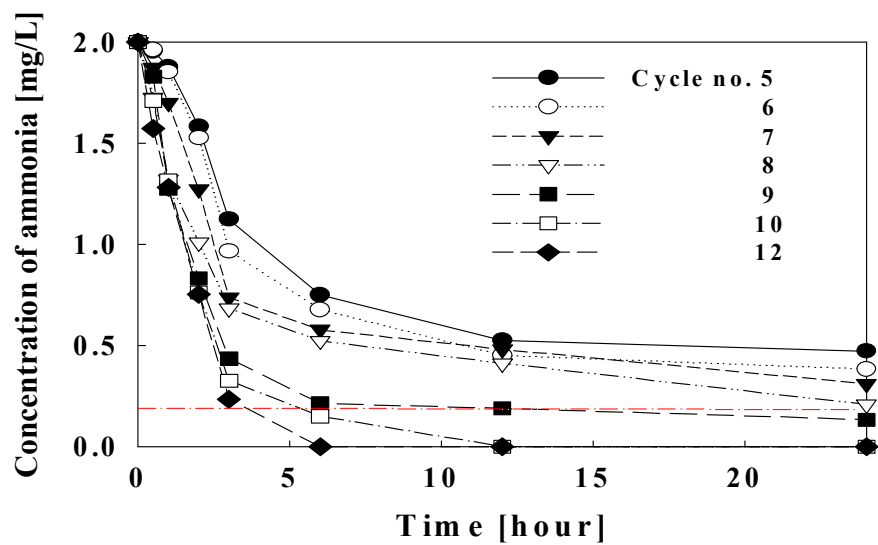


Fig. 4.10 Concentration of ammonia on the number of cycles  
(Initial  $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L, current density: 50 A/m<sup>2</sup>)

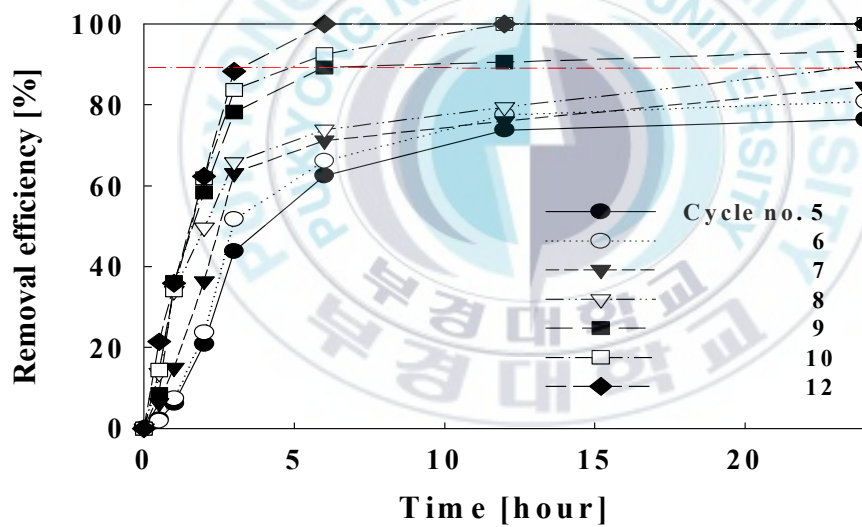


Fig. 4.11 Removal efficiency of ammonia on the number of cycles  
(Initial  $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L, current density: 50 A/m<sup>2</sup>)

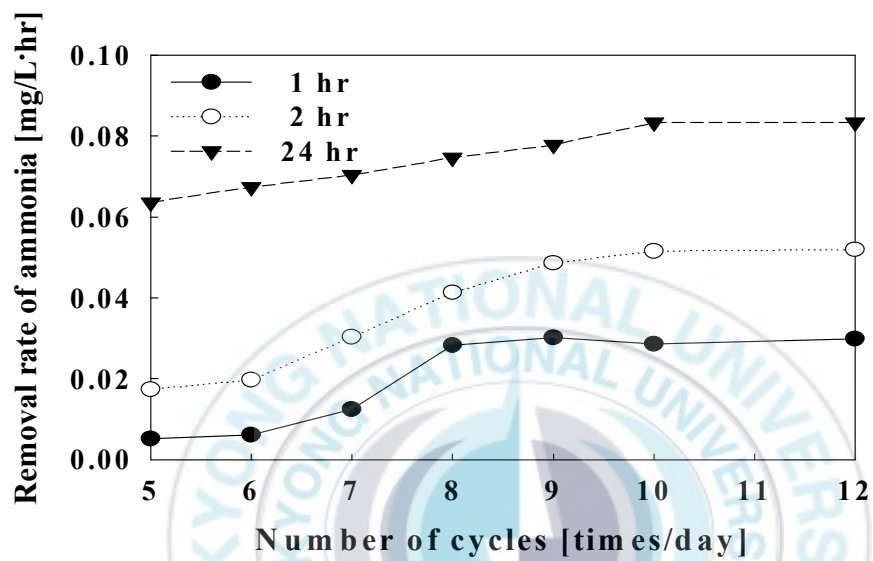


Fig. 4.12 Removal rate of ammonia on the number of cycles  
(Initial  $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L, current density: 50 A/m<sup>2</sup>)

#### 4.2.3 초기 암모니아 농도에 따른 암모니아 제거 특성

수중의 암모니아 농도에 따라 필요한 유리염소의 양이 달라진다. 본 실험은 초기 암모니아 농도에 따른 제거 효율을 확인하고자 하는 실험으로 암모니아 농도를 1.0 ~ 4.0 mg/L으로 하여 전류 밀도를 50 A/m<sup>2</sup>, 유량을 1일 순환횟수 8회 기준인 6.67 L/hr로 하여 24시간 반응시켰다.

Fig. 4.13 ~ 4.14 에서는 초기 암모니아 농도에 따른 제거량 및 제거효율을 나타낸다. 암모니아 초기 농도가 1.0 mg/L일 때 6시간 이내에 0.2 mg/L 이하로 유지하였고 24시간 반응 후에는 완전한 제거 효율을 보였다. 초기농도가 2.0 mg/L 이하일 경우에는 24시간 후에 90% 이상의 제거율을 보였다. 초기 암모니아 농도가 낮을 때 짧은 시간 내에 높은 제거율을 보였지만 시간이 지남에 따라 제거 효율을 보여주는 곡선의 기울기가 점차 낮아짐을 확인할 수 있었다. 초기 농도를 3.0 mg/L-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이상으로 하였을 때, 24시간 동안 약 80 %의 제거 효율을 보였다.

초기 농도에 따른 제거 효율을 나타내는 Fig. 4.14 에서는 주어진 조건(전류밀도: 50 A/m<sup>2</sup>, 순환횟수: 8회)에서 24시간 후의 암모니아 농도를 0.2 mg/L 이하로 유지하기 위한 암모니아의 최고 농도가 2.0 mg/L 임을 확인하였고, 초기 농도가 3.0 mg/L 이상일 경우 더 높은 전류가 필요할 것으로 판단된다.

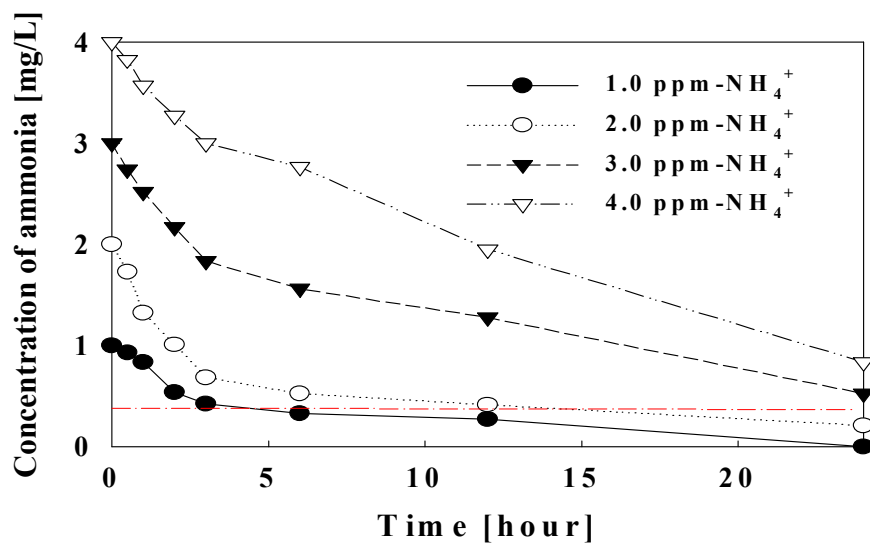


Fig. 4.13 Concentration of ammonia on initial concentration of ammonia

(Current density: 50 A/m<sup>2</sup>, flow rate: 6.67 L/hr)

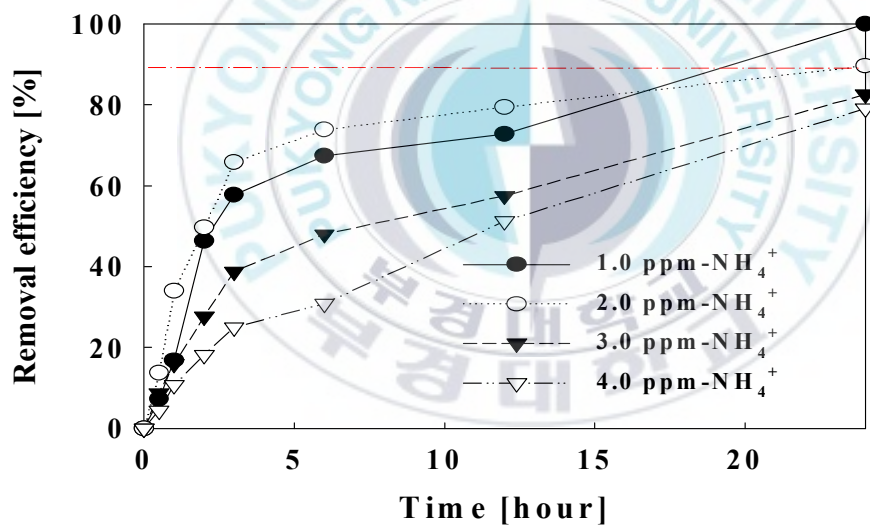


Fig. 4.14 Removal efficiency on initial concentration of ammonia

(Current density: 50 A/m<sup>2</sup>, flow rate: 6.67 L/hr)

### 4.3. Pilot-scale 전해반응기 성능

#### 4.3.1 전류 및 유량에 따른 유리염소 생성 농도 및 효율

해수를 이용한 전기분해 반응에서 유량에 따른 유리염소의 발생량을 측정하기 위해 유량을  $5.0 \sim 15.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ 로 변화시키고, 전류는  $40 \sim 180 \text{ A}$ 까지 조절하였다. 주어진 전류에 의해 생성된 잔류 염소의 양은 Fig. 4.15 와 같이 전류의 세기에 비례하고, 유량에 반비례하는 것으로 나타났으며, 이는 Faraday' law를 근거로 한 결과와 동일하다.

Table 4.1 에서는 생성 효율은 동일 유량일 때 전류가 높을수록 높은 효율을 보였다. 이는 낮은 전류에 의해 생성된 유리염소가 완전한 결합을 하지 못한 상태로 전기장의 범위에서 벗어나 유리염소의 형태가 아닌  $\text{Cl}^-$  형태로 반응기를 빠져 나오는 것으로 보여진다. 특히, 전류 값이  $40 \text{ A}$ 인 경우에는 유리염소 생성 효율이  $50 \sim 70 \%$  정도로 낮게 나타났다. 또한 동일 전류에서는 유량이 빨라질수록 유리염소 생성 효율이 높아졌다.

본 실험은 lab-scale 실험 결과를 바탕으로 실제 순환양식장 수처리 시설에 적용 여부를 확인하기 위한 실험으로, 극전환 주기 60초를 기준으로 하였다. 전류 및 유량에 따른 유리염소 생성량에 있어서 전류가  $40 \text{ A}$ 일 때를 제외하면 생성효율이  $70 \sim 90 \%$ 로 나타났으며 유리염소 생성에 있어서는 scale-up을 통한 상용화급 처리장치로 적합할 것으로 판단된다.

Table 4.1 Concentration of free chlorine and efficiency on flow rate and on current

| Flow rate<br>(m <sup>3</sup> /hr) | Current<br>[A] | Concentration<br>of chloride | Free chlorine                   |                          |                   |
|-----------------------------------|----------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------|
|                                   |                | Theoretical<br>Value[ mg/L]  | Theoretical<br>Value<br>[ mg/L] | Real<br>Value<br>[ mg/L] | Efficiency<br>[%] |
| 5                                 | 40             | 10.59                        | 5.30                            | 3.12                     | 58.90             |
|                                   | 60             | 15.89                        | 7.95                            | 4.77                     | 60.03             |
|                                   | 80             | 21.19                        | 10.59                           | 6.88                     | 64.94             |
|                                   | 100            | 26.49                        | 13.24                           | 9.50                     | 71.73             |
|                                   | 150            | 39.73                        | 19.87                           | 15.80                    | 79.54             |
|                                   | 185            | 49.00                        | 24.50                           | 19.85                    | 81.02             |
| 10                                | 40             | 5.30                         | 2.65                            | 1.50                     | 56.63             |
|                                   | 60             | 7.95                         | 3.97                            | 2.80                     | 70.47             |
|                                   | 80             | 10.59                        | 5.30                            | 4.00                     | 75.51             |
|                                   | 100            | 13.24                        | 6.62                            | 5.50                     | 83.06             |
|                                   | 150            | 19.87                        | 9.93                            | 8.40                     | 84.57             |
|                                   | 185            | 24.50                        | 12.25                           | 10.50                    | 85.71             |
| 12                                | 40             | 4.41                         | 2.21                            | 1.60                     | 72.49             |
|                                   | 60             | 6.62                         | 3.31                            | 2.40                     | 72.49             |
|                                   | 80             | 8.83                         | 4.41                            | 3.30                     | 74.75             |
|                                   | 100            | 11.04                        | 5.52                            | 4.50                     | 81.55             |
|                                   | 150            | 16.55                        | 8.28                            | 7.20                     | 86.99             |
|                                   | 185            | 20.42                        | 10.21                           | 8.70                     | 85.22             |
| 15                                | 40             | 3.53                         | 1.77                            | 1.20                     | 67.96             |
|                                   | 60             | 5.30                         | 2.65                            | 2.00                     | 75.51             |
|                                   | 80             | 7.06                         | 3.53                            | 2.90                     | 82.12             |
|                                   | 100            | 8.83                         | 4.41                            | 3.60                     | 81.55             |
|                                   | 150            | 13.24                        | 6.62                            | 5.50                     | 83.06             |
|                                   | 185            | 16.33                        | 8.17                            | 7.50                     | 91.83             |

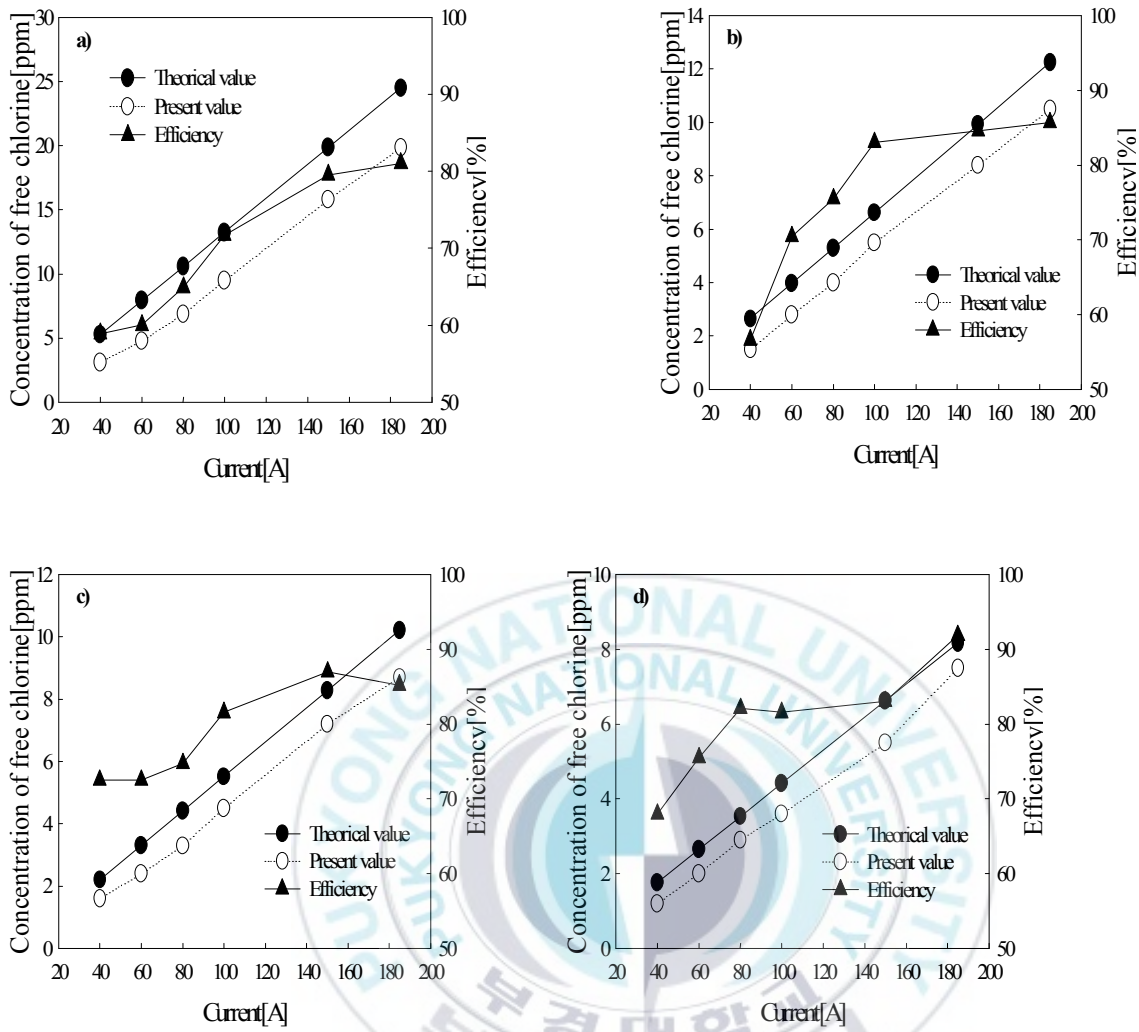


Fig. 4.15 Concentration of free chlorine on current  
 ( flow rate: (a):5.0 m<sup>3</sup>/hr, (b):10.0 m<sup>3</sup>/hr, (c):12.0 m<sup>3</sup>/hr,  
 (d):15.0 m<sup>3</sup>/hr, pH 7.9 )

#### 4.3.2 순환횟수에 따른 수조 내의 수질 측정

##### 4.3.2.1 암모니아 농도 변화

1일 급이량 5.0 kg을 기준으로 생성되는 암모니아 농도는 약 7.5 mg/L이고, 시간당 0.31 mg/L의 암모니아가 발생한다. 수중의 암모니아 농도는 급이 후 6시간 이후부터 측정하였다.

순환횟수와 시간에 따른 암모니아 농도는 Fig. 4.16 과 같이 나타났다. 순환횟수가 늘어날수록 단위 부피당 유리 염소의 농도는 줄어들지만, 80 A이상의 전류를 흘려주면 10회 순환까지 암모니아를 처리하는 잔류 염소의 양은 충분한 것으로 확인되었다. Fig. 4.16 에서 나타내듯이, 수조 내 암모니아 농도를 권장 기준인 0.2 mg/L로 만들기 위해서는 순환횟수를 8회 이상으로 늘려야 함을 확인할 수 있다. 이는 6 ~ 7회 순환 시, 생성된 잔류 염소가 지속적으로 발생하는 암모니아를 빠르게 처리하지 못함으로써 수중의 암모니아 농도가 높게 유지되는 것으로 보인다. 특히 1일 순환횟수가 6회일 때는 0.4 mg/L 이상의 암모니아가 수중에 존재하였다. 따라서 암모니아 처리를 위해서는 더 높은 농도의 유리염소보다는 더 많은 순환이 필요한 것으로 나타났다.

본 20 m<sup>3</sup>/hr급 pilot 장치의 경우 순환횟수가 8회(유량: 6.67 m<sup>3</sup>/hr) 이상이고, 전해 반응기에서 3.5 mg/L의 잔류 염소를 발생시키면 전체 처리 대상수의 암모니아 농도를 0.2 mg/L까지 맞출 수 있으므로 약 3.0 V의 전압과 80 A의 전류, 7.0 m<sup>3</sup>/hr의 유량 조건에서 운전할 경우 수조 내 암모니아농도 0.2 mg/L의 기준을 만족할 수 있었다.

##### 4.3.2.2 수조 내의 부유물질 제거 특성

실제 어류 사육에 있어서 생성되는 부유물질은 어류로부터 나오는 배설물 및 미섭취 사료가 대부분이다. 비교적 입자가 큰 부유물질은 반응기를 통과하여 혼합조에 들어가기 전에 메디아로 채워져 있는 폭기조 일부 걸러지고, 나머지는 활성탄 흡착조 하부에 설치된 사여과조에 의해 걸러진다.

일정한 양의 사료를 12시간 마다 주입하고 순환횟수를 6 ~ 10회로 늘려가면서 부유물질에 대한 실험을 하였다. Fig. 4.17 에서 보여주듯이 순환횟수가 증가함에 따라 수조에서 측정된 부유물질의 농도는 줄어들었으며, 매일 10 mm 크기의 사료 5 kg이 주입되었음에도 불구하고 5일간 수조 내에 해수 중 부유물질의 농도가 증가하지 않음을 알 수 있다. 순환횟수에 따른 수조 내의 부유물질 농도는 1일 순환을 8회로 하였을 때 0.2 g/L을 유지하였으며 순환횟수가 더 이상 늘어나도 부유물질의 제거 효율의 증가가 거의 없는 것으로 나타났다. 비교적 낮은 순환횟수가 6회 이하일 때 0.25 g/L의 부유물질이 존재하였다. 부유물질 농도에 있어서 최적의 순환횟수를 도출하기 위한 반복실험 결과 Fig. 4.17 과 같이 7회에서 8회로 넘어가는 순간 부유물질의 양이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.



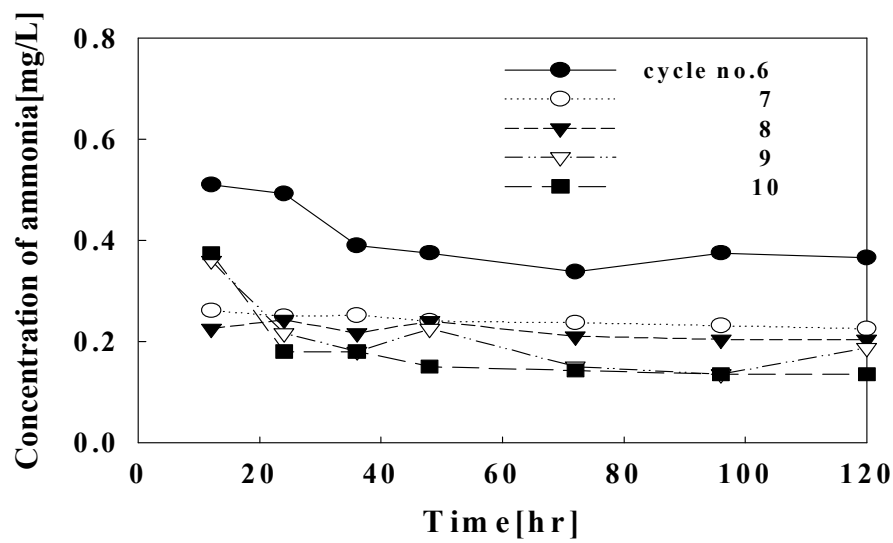


Fig. 4.16 Concentration of ammonia on the number of cycles in the reservoir

(Initial  $\text{NH}_4^+$ : 2.0 mg/L, pH: 7.8, current : 80 A)

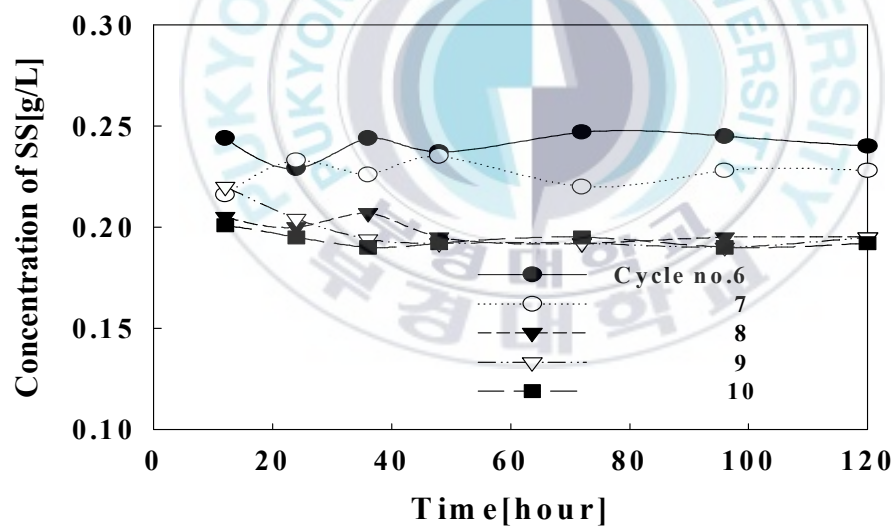


Fig. 4.17 Concentration of Suspended solid on the number of cycles in the reservoir (Initial SS: 0.25 g/L, current: 80 A)

#### 4.3.2.3. 비이온성암모니아의 농도 변화

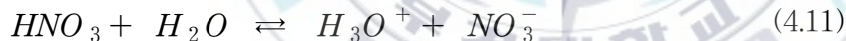
수중의 암모니아는 이온화된  $NH_4^+$ 와 이온화되지 않은 의 두 형태로 존재하면서 다음 식 (4.10)과 같이 평형상태를 이룬다.



본 pilot-scale 실험에서는 나타난 수중의 pH는 약 8.0, 수온은 25 °C를 유지하므로 전체 양의 5 %를 차지하고 있으며, 순환횟수에 따른 암모니아 제거 실험의 결과를 바탕으로 하여 수조 내 존재하는 비이온성 암모니아의 농도가 Fig. 4.18 와 같이 나타남을 알 수 있다.

#### 4.4.2.4 수조 내 질산성 질소 농도

암모니아의 산화의 최종 생성물인 질산성질소( $NO_3^-$ -N)는 어류의 사육시 고농도의 경우에만 독성을 가진다고 알려져 있다. 또한, 순환여과식 시스템에서는 질산성 질소의 농도가 25 ~ 35 mg/L라도 어류의 성장에 영향을 미치지 않는 다는 보고도 있으며, 96시간동안  $LC_{50}$ 이 1,000 ~ 2,000 mg/L라고 보고하였고 Braun은 무지개송어의 저항한계농도를 800 mg/L라고 발표하였다[40,41]. 수중의 질산염은 식 (4.11)과 같이 질산과의 평형상태에 있다.

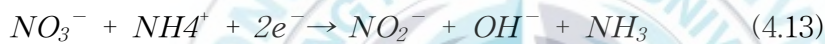
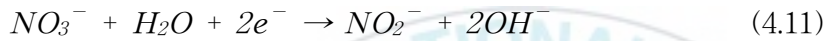


질산염과 질산의 평형( $K_a = 100$ , 25 °C)은 pH에 의존하는데 낮은 pH에서 평형은 질산쪽으로 이동하며 중성의 pH에서는 질산염 상태에 있다.

이러한 질산성 질소의 생성 경로는 사육조 내에서 어류의 배설물 및 사료의 분해에 의해 생성된 암모니아가 자체 분해되어 아질산성 질소( $NO_2^-$ -N)로 전환된 후 다시 아질산성 질소가 분해되어 생성된다. 암모니아성 질소의 생성 후, 아질산성 질소의 농도가 최고로 올라간 후 자체 분해되어 질산성 질소로 전환될 때까지 일반적으로 3주에서 5주 정도 시간이 소요된다고 알려져 있으며, 질산성 질소는 Nitrobacter

박테리아가 사육조 내에 서식했을 때 발생하는 것으로써 Nitrobacter 박테리아는 아질산성 질소를 전환하는 Nitrosomonas 박테리아가 수조 내에 서식할 때 사육조 내에 질산성 질소가 존재한다고 할 수 있다. 따라서 질산성 질소는 생물학적 공법으로 처리할 때 사육조 내에 주로 축적되어 사육중인 어류에 스트레스를 주며, 부영양화의 원인이 되므로 이를 해결하기 위한 방안으로 잦은 물갈이를 기본으로 하고 있다.

본 pilot-scale 실험에서 질산성 질소의 농도 변화를 Fig. 4.19 에서 보여주고 있다. 최초의 질산성 질소의 농도가 1.0 mg/L 정도에서 시간에 흐름에 따라 전해반응에 의해 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 음극에서의 환원된 질산성 질소의 농도 감소는 식 (4.11) ~ (4.13)과 같은 반응에 의해 설명할 수 있다.[37]



위 반응에 의해 제거된 질산성 질소의 농도는 초기의 1.0 mg/L에서 순환횟수에 따라 24시간동안 약 60 ~ 70 %, 120시간 동안 70 ~ 80 % 정도 제거됨을 확인할 수 있다. 질산성 질소의 농도가 최초 24시간 이내에는 빠른 속도로 제거되지만 일정량이 제거된 다음에는 제거량이 급속히 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

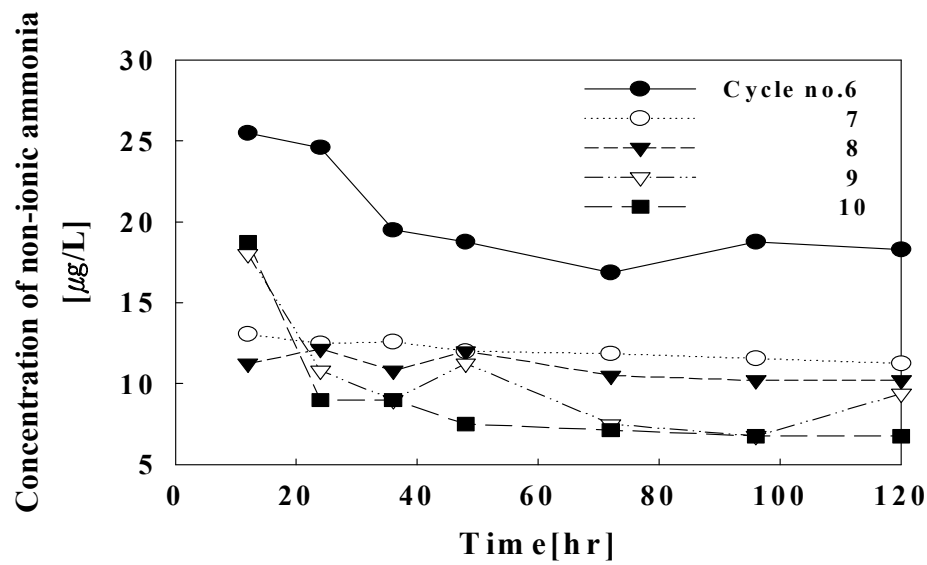


Fig. 4.18 Concentration of non-ionic ammonia on the number of cycles in the reservoir (Initial Nitrate: 1.0 mg/L, cell current: 80 A)

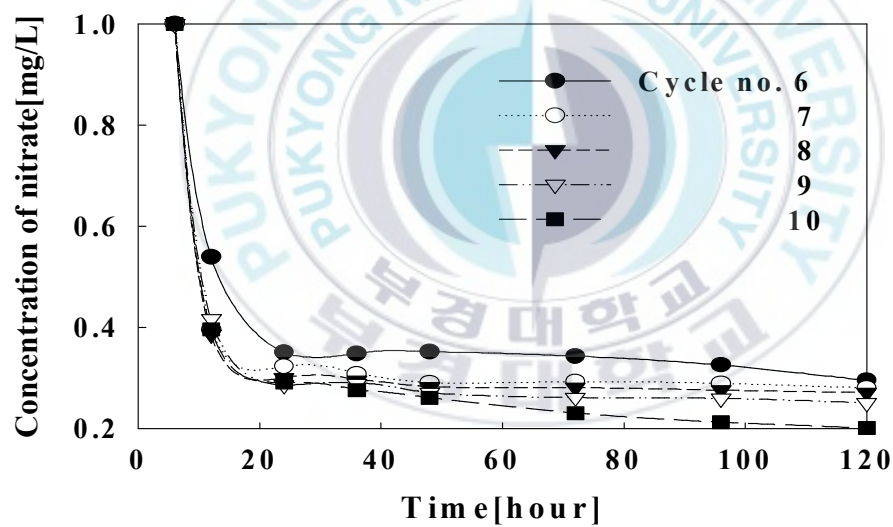


Fig. 4.19 Concentration of Nitrate on the number of cycles in the reservoir (Initial Nitrate: 1.0 mg/L, cell current: 80 A)

## 제 5 장 결 론

본 연구에서는 해수의 전해반응에서 부반응에 의해 생성되는 불용성 염에 의해 일어나는 fouling 현상을 확인하고, 이러한 현상을 제거하기 위하여 일정한 주기로 극을 전환하여 유리염소를 생성하고자 하였다. 또한 극전환에 따른 유리염소의 생성 효율을 확인하여 순환여과 공정에서의 암모니아의 제거특성을 알아보았다.

1. 전해 반응에서 장시간 운전시 전류가 감소하는 현상을 막기 위하여 극전환 주기에 따른 전류의 감소를 확인하였을 때, 극전환 주기가 짧을수록 감소하는 전류밀도의 폭도 작았다. 극전환 주기에 의한 전류의 손실로 인해 유리염소의 생성량을 확인한 실험에서는 극전환 주기가 길수록 유리염소 생성 효율은 상승하였지만, fouling 현상에 의한 전류밀도의 감소를 감안하여 극전환 주기를 60초로 하는 것이 가장 적합하였다.
2. 불용성 염의 조성을 확인한 결과, fouling 현상을 일으키는 금속은  $Mg > Zn > Ca > Cu > Si$  순으로 알칼리 토금속인 칼슘과 마그네슘이 전체의 70%이상을 차지하고 있었다. 불용성 염의 생성량을 확인하고자 극전환 주기에 따른 수중의 칼슘과 마그네슘의 농도를 측정한 결과, 극전환을 하지 않았을 때 알칼리 토금속 금속의 침전이 가장 크고, 극전환 주기가 60초 이하일 때 불용성 침전물의 방지를 위한 충분한 효과를 보일 수 있었다.
3. 전류의 세기 및 순환횟수에 따른 암모니아 제거에 있어서 전류밀도가  $50 \text{ A/m}^2$ 에서 유량이  $6.67 \text{ L/hr}$ (순환횟수: 8회) 이상 일 때 암모니아의 제거 효율이 90 % 이상으로 수조내의 암모니아 농도를  $0.2 \text{ mg/L}$  이하로 유지할 수 있었다.
4. 초기 암모니아 농도에 따른 제거 효율에 있어서 초기 암모니아 농도가 낮을수록 짧은 시간에 높은 효율을 보였으며,  $3.0 \text{ mg/L}$  이상의 암모니아를 제거하기 위해서는 8회 순환의 경우  $50 \text{ A/m}^2$  이상의 전류밀도가 필요하다.
5. Pilot-scale 실험 결과, 극전환 주기 60초로 하여 전류 및 유량에 따른 유리염소

생성량에 있어서 전류가 40 A일 때를 제외하면 생성효율이 70 ~ 90 %로 나타났으며, 전류가 80 A일 때 순환횟수가 8회 이상이면 수조내의 암모니아뿐만 아니라 부유물질 및 질산성 질소의 제거에 있어서도 높은 제거효율을 보였다.



## 참고문헌

1. Antonie, R.L., D.L. Kluge and J.H. Mielke, 1974, Evaluation of a rotating disk wastewater treatment plant., J. WPCF., **46** : 298~311
2. 임용승, 1993, 회전원판법을 이용한 저농도 암모니아 폐수의 질산화에 관한 연구, 부산 수산대학교 대학원 환경공학과. 석사학위논문.
3. 서근학 · 김병진 · 오창섭, 1998. RBC를 이용한 양어장수 암모니아 제거. 한국수산학회지, **31** : 622-630.
4. Roger, G. L. and S. L. Klementson, 1985, Ammonia removal in selected aquaculture water reuse biofilters. Aquacultural Engineering, **4** : 135-154.
5. Miller, G. E., and G. S. Libey, 1984, Evaluation of a trickling biofilter in a recirculating aquaculture system containing channel catfish. Aquacultural Engineering, **3** : 39-57.
6. Nijhof, M. and J. Bonverdeur. 1990, Fixed film nitrification characteristics in sea-water recirculating fish culture system. J. Aquaculture. 87.
7. Carmignani, G. M. and J. P. Bennelt. 1977, Rapid start-up of a biological filter in a recirculating aquaculture system containing channel catfish. Aquaculture Engineering. **3** : 39-57.
8. Meske, C. H. 1976, Fish culture in a recirculating system with water treatment by activated sludge. In: Advances in Aquaculture, eds T.V.R. Pillay and W.A. Dill, 527-531.
9. Vijayaraghavan, K., T.K. Ramanujam and N. Balasubramanian, 1998, In situ hypochlorous acid generation for the treatment of syntan wastewater, Envir. Eng. **9** : 887-891
10. Czarnetzki, L.R. and L.J. Janssen, J. Applide Electrochemistry, 1992, **22** : 315~324

11. Ching, L.C., J.E. Chang and S.C. Tseng, 1995, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water research*, **29** : 671~678
12. 윤철중 · 허창두 · 김성우 · 김익성 · 박승조, 1999, 전기화학적 방법에 의한 양식장 용수중의 암모니아 제거. *대한환경공학회지*, **21** : 1171-1177.
13. 이병현 · 이제근 · 길대수 · 곽순열, 1997, 전기분해법에 의한 해수내의 암모니아성 질소제거. *한국양식학회지*, **10** : 435-438.
14. EPA(Environmental Protection Agency), 1976, Quality criteria for water. Washington D.C.
15. Lin, S. H., and C. L. Wu, 1997, Electrochemical nitrite and ammonia oxidation in seawater. *J. of Environ. Sci. Health, A* **32** : 2125-2138.
16. EPA(Environmental Protection Agency), 1975, Process design for nitrogen control. Ohio
17. Sedlak, R.I., 1992, Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater, Lewis publishers
18. Butler, E. I., 1976, The determination of ammonia in natural waters, *Water Research*, **10** : 567-568
19. Whitfield, M., 1974, A comprehensive specific interaction model for sea water, *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* **21** : 57-67
20. Bower, C.E., and Bidwell, J.P., 1978, Ionization of ammonia in seawater : effects of temperature, pH and salinity., *J. Fish. Re. Bd. Can.*, **35** : 1012-1016
21. Milne, M.D., B.H. Scribner and M.A. Crawford, 1958, Non-ionic diffusion and the excretion of weak acids and bases., *Am. J. Med.*, **24** : 709-729
22. Tarazona, J.V., M.J. Muñoz, J.A. Ortiz, M.O. Nuñez and J.A. Camargo, 1987,

- Fish mortality due to acute ammonia exposure., *Aqua. Fish. Manag.*, **18** : 167-172
23. Wajsbrodt, J., A. Gasith, M.D. Krom and D.M. Popper, 1991, Acute toxicity of ammonia juvenile gilthead seabream *Sparus aurata* under reduced oxygen levels., *Aquaculture*, **92** : 277-288
  24. Lin, S. H., and C. L. Wu, 1996, Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture. *Wat. Res.*, **30** : 715-721.
  25. Mendia L., 1982, Electrochemical processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.*, **14** : 331-344.
  26. Wei, I. W. and J. C. Morris, 1969, Chlorine-ammonia breakpoint reactions model mechanism and computer simulation. Presented to the 157th National Meeting, American Chemical Society, Minneapolis, 13-18
  27. Thomas H. and H.I. Ilert, 1972, Dünnschichtchromatographie der 2,4-dinitrophenyl-derivate wasserdampf-flüchtiger amine und ihre anwendung auf die trennung pflanzlicher amine, *Journal of Chromatography*, **71** : 119-125
  28. Chapin, R.M., 1929, Dichloro-amine, *J. Amer. Chem. soc.*, **51** : 2112
  29. Morris, J. C., and W. Burden, 1950, The formation of monochloramine and dichloramine in water chlorination. 117th meeting, *J. Am. Chem. Soc.*, Detroit, Michigan
  30. Alabaster, J. S. and R. Lloyd, 1982, Water quality criteria for freshwater fish. 2nd Ed., Food and Agriculture Organization of the United Nations, Butterworth Scientific, 143-150
  31. Vernon L. S. and J. Davic, 1980, *Water Chemistry*. Chap. 7, John Wiley Inc., New York
  32. APHA, Examination of water and wastewater., 20th., Standard method

33. Montgomery, J. M., 1985, Water treatment principled and design, Chap. 12, John Wiley Inc., New York
34. Andrzej, B., 1980, Electrocoagulation of biologically treated sewage, 35th, Industrial Waste Conference Proceeding, 541-549
35. Kirk, D. W., Sharifan, H. and Foulkers, F. R., 1985, Anodic oxidation of aniline for waste water treatment, Journal of Applied Electrochemistry, **15** : 285-292
36. 이상엽, 이형기, 1998, 전기응집공정을 이용한 침출수 처리효율에 관한 연구, 현대건설 기술연구소, '97 기술논문요약집, **5** : 277-283
37. White, G. R., 1992, The handbook of chlorination. 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 196-205
38. Baker, R. J., R. H. Barg, L. J. Carroll, H. A. Faber, M. E. Flentje, H. E. Hudson, R. E., Kjellman, W. S. Kowalski, E. J. Lanbusch, D. W. Loiselle, and C. V. Roberts, 1973, Water chlorination principles and practices. AWWA, Colorado, 11-25
39. Katsounaros, I., D. Ipsakis, C. Polatides and G. Kyriacou, 2006, Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials., Electrochimica Acta, **3**, 1329-1338
40. Colt, J. E. and V. Tchobanoglous. 1978, Chronic exposure of channel catfish, Ictalurus, to ammonia : Effects on growth and survival. Aquaculture, **15** : 353-372.
41. Peter E. Braun and Robert L. Barchi, 1972, Thiamine triphosphatase in the nervous system, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) **255** :402-405

## 감사의 글

한 편의 논문을 마무리하면서 그동안 많이 부족한 저를 많이 가르쳐주시고 도움을 주신 임준혁 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 학부 2학년 때부터 지금까지 5년이 넘는 시간동안 너무 많은 것을 배우고 많은 것을 받기만 하고 떠나는 거 같아서 죄송하고 감사한 마음뿐입니다. 교수님의 가르침에 부응할 수 있는 제자가 되도록 하겠습니다.

또한 많이 부족한 논문의 지도를 맡아주신 서근학 교수님과 이경범 교수님, 대학원 생활의 시작과 과정에서 많은 도움을 주신 환경공학과 이제근 교수님, 간간히 풀리지 않은 문제로 머리 아파하고 있을 때 명쾌한 해답을 주신 이민규 교수님과 문명준 교수님, 화학 분석에 관한 많은 조언을 해주신 화학과 강용철 교수님께 그간의 지도에 감사드립니다.

그리고 학교 생활에 적응하는데 가장 큰 도움을 주신 정쌤과 실험이 뭔가를 보여준 성우형, 항상 친구같이 옆에 있었던 병기, 엉뚱하지만 가끔씩 진지함을 보여준 우영이, 대전에서 열심히 놀고 있는 아롱새미가 있어서 대학원 생활이 즐거웠습니다. 대학원 생활에 피날레(?)를 장식해준 뽀빠이 경학이와 떡대 현정이, 환이 그리고 상훈이도 고맙고 덕분에 나름 맘 편하게 내 자리를 비울 수 있습니다. 에너지 변환 실험실 모든 멤버들에게 감사하고 또한 사랑합니다.

또한 많은 도움 및 충고를 해주신 진섭이형, 수용선배, 중국선배에게도 항상 고마움을 느끼고 있습니다. 무엇보다도 같이 대학원 생활을 하면서 함께 했던 민희랑 원영이, 4공을 지키던 창근이형, 준근이, 종민이, 효원이, 병근이, 갑순이, 재형이, 형록이, 영호, 민정이, 영아, 옆집 5공 멤버인 성봉이와 범철이, 진미, 인혜 등 모든 랩실 멤버들에게 받은 도움은 잊지 않겠습니다. 그리고 말 안듣는 저에게 실험을 가르쳐 주신 이경란 박사님과 많은 도움을 준 성호, 나형이, 성환이, 성일이, 상준이와 성희에게... 아주 아주 많이 고맙습니다.

지치고 힘들고 머리 아플 때, 10년간 옆에서 카운슬러가 되어준 태경이와 시현이,  
그리고 박군... 정말 고맙다. 꼭 훌륭한 사람되자.

마지막으로 말썽꾸러기인 아들을 위해 항상 기도하시고 모든 일을 후원해주시는  
사랑하는 부모님께.. 앞으로 더 열심히 해서 믿음을 저버리지 않는 아들이 되겠습니  
다. 오래오래 건강하세요.

2007년 12월 어느 랩실에서...

강기문

