

碩士學位論文

전기분해에 의한 양식장 배출수 중의  
유기물질 및 암모니아제거특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

夫 彰 汕

2001 年 12 月

# 전기분해에 의한 양식장 배출수 중의 유기물질 및 암모니아제거특성

指導教授 李 容 斗

夫 彰 汕

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2001 年 12 月

夫彰汕의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 木 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 李 容 斗 印

濟州大學校 大學院

2001 年 12 月

# The Removal Characteristics of Organic Matters and Ammonia in the Aquacultural Effluents by Electrolysis

Chang-San Boo  
(Supervised by professor Yong-Doo Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for  
the degree of Master of Engineering

2001 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Yong-Doo Lee, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Mock Huh, Prof. of Environmental engineering

December. 2001

Department of Environmental Engineering  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summary .....	1
I. 서론 .....	2
II. 이론적 배경 .....	4
1. 전기분해반응 .....	4
1) 유기물질의 전기분해 .....	4
2) 암모니아의 전기분해 .....	7
3) 염소의 전기분해 .....	10
4) 살균특성 .....	14
2. 전기분해의 영향인자 .....	17
1) 전극판의 특성 .....	17
2) 전류밀도 .....	19
3) 전극간격 .....	20
III. 재료 및 방법 .....	21
1. 실험재료 .....	21
2. 실험장치 .....	22
3. 실험방법 .....	23
4. 분석방법 .....	24
IV. 결과 및 고찰 .....	25
1. 유기물질의 전기분해 .....	25
1) 전류밀도에 따른 COD <sub>Mn</sub> 제거 .....	25
2) 전극간격에 따른 유기물질 제거와 잔류염소생성 및 pH변화 .....	28
2. 암모니아 제거 .....	33
1) 전류밀도에 따른 암모니아 제거 .....	33

2) 전극간격에 따른 암모니아 제거와 잔류염소생성 및 pH변화 .....	36
3. 전기분해에 의한 살균 특성 .....	42
V. 결론 .....	43
VI. 참고문헌 .....	44



## List of Tables

Table 1. Characteristic of electrolysis and electro-coagulation .....	18
Table 2. Component analysis of Extruded pellet .....	21
Table 3. Characteristics of raw water .....	21
Table 4. Operating condition of electrochemical treatment (COD <sub>Mn</sub> ) .....	23
Table 5. Operating condition of electrochemical treatment(NH <sub>3</sub> ) .....	23
Table 6. Analytical methods and instruments .....	24
Table 7. Disinfection efficiency of E. Coli. according to electrolysis reaction .....	42



## List of Figures

Fig. 1. The scheme of pollutant removal pathway in electrochemical oxidation process (Chang , 1995) .....	7
Fig. 2. Distribution of HOCl and OCl <sup>-</sup> in water at indicated pH level and temperature(Baker등 , 1973) .....	11
Fig. 3. Variation of voltage with current density .....	19
Fig. 4. Experimental apparatus for the electrolysis .....	22
Fig. 5. COD <sub>Mn</sub> removal rate according to current density .....	26
Fig. 6. COD <sub>Mn</sub> removal rate according to electrode gap .....	29
Fig. 7. The distribution of residual chloride and pH variation in accordance with the removal rate of COD <sub>Mn</sub> .....	31
Fig. 8. Ammonia removal rate according to current density .....	34
Fig. 9. Ammonia removal rate according to electrode gap .....	38
Fig. 10. The distribution of residual chloride and pH variation in accordance with the removal rate of ammonia .....	40

## Summary

The method of electrolysis was used to treat aquacultural water. Main factors of this method are retention time, electrical density, the gap of electrodes and the result runs as follows.

1. As the gap of the plates of electrode and the retention time kept constant, the electrical density was observed. the optimal density was  $107.15 \text{ A/m}^2$  when similar results were compared, there was no great difference in the removal rate between the experiment with the electrical density of  $107.15 \text{ A/m}^2$  and that of  $89.28 \text{ A/m}^2$ . therefore the one of  $89.28 \text{ A/m}^2$  is recommended.

2. After the electrical density and the gap of electrode was made to keep constant, the removal rate of organic matters and ammonia increased with longer retention time. The efficiency of the removal was enhanced, but it's not efficient. therefore, it is desirable to choose proper retention time for the treatment.

3. when the removal of organic matters and ammonia is conducted at the same time, oxides such hyperchloric ions interfere the process of the oxidation of ammonia. so the removal rate get reduced. After ammonia is removed, organic matters are oxidized. Therefore it is estimated that the ammonia should get removed first.

4. No E. Coli forms were found under the condition of the 20 mm gap of the electrode with the density of  $35.71 \text{ A/m}^2$ .

5. pH gets down during the process of the removal. when it happens, the reaction rate of ammonia and free Cl ions. therefore it is estimated that the removal rate gets moderate.



## I. 서론

해양수산 자원이 국가간 이기주의로 인하여 해양에서의 수산자원 포획이 점점 어려워짐에 따라 기르는 어업이 날로 증가되어 가고 있다. 최근 우리나라에서도 해산어류의 양식을 위한 육상양식시설이 급격히 증가하는 추세에 있다.

제주도인 경우 연안수의 최저 수온이 14℃ 이고 연간 16~18℃ 정도인 양질이 지하수가 다량 용출되고 있어 육상수조식 양식장으로써 좋은 환경을 갖추고 있어 1986년부터 육상수조식 양식장이 제주도 전 연안에 따라 개발되기 시작하여 현재 총 250여개가 개발되었거나 기개발중에 있다 (강, 1995).

이러한 양식사업이 지역의 경제상황과 수산업의 발전에 기여하는 바가 큰 것이 사실이지만 양식장에서 한번 사용된 용수는 스크린이나 침전시설을 통과 후 수계로 직접 방출되기 때문에 지속적인 용수 공급문제와 수질 오염 등이 문제시 되고 있다.

최근 이러한 문제점을 해결하기 위한 새로운 양식 시스템이 국내외에서 활발하게 연구되고 있다. 고밀도 양어장의 수질관리를 위한 양어장 배출수 처리공법으로 연구되는 것은 회전원판법(임, 1993), 살수여상공법(Rogers와 Klemetson, 1985), 활성슬러지공법(Meske, 1976), 오존처리 등이다. 그러나 생물학적 처리방법은 미생물에 의한 반응속도의 한계로 인하여 양식장 배출수의 처리에 적용시키기에는 비용상의 문제가 따른다. 특히 어류의 배설물이나 사료에 의해 발생하는 암모니아는 어류의 성장을 저해하거나 치사시킨다. 또한 오존처리 시 발생한 산화물의 독성에 의해 사육하는 어류가 피해를 입는 경우도 있다고 보고된 바가 있다(김, 1995).

해수에 대한 오존처리에 의해 발생하는 각종 산화물이 가지는 살균효과와 독성에 대해서는 연구가 거의 되어 있지 않고 오존처리시 발생한 산화물의 독성에 의해 사육하는 어류가 피해를 입는 경우도 있다고 보고된 바가 있다(명 등, 1995).

본 연구에서의 전기 화학적인 수처리 방법은 철이나 알루미늄을 전극으로 사용한 전기응집과 불용성 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)을 사용한 전기분해로 구분할 수 있다. 전기분해에 의한 수처리의 원리는 전극표면에서 전자의 이동에 의해 오염물이 파괴되는 직접 분해와 수용액 중에서 발생하는 산화력이 강한 중간 생성물

에 의해 오염물이 산화 분해되는 간접 분해로 구분된다. 또한 불용성 극판을 양극으로 사용한 전기분해는 전기응집에 의한 폐수처리와는 달리 극판의 손실이 없으며 질소제거가 양호한 장점이 있으며, 질소를 제거함에 있어서 질산화과정을 거치지 않기 때문에 처리시간을 단축시킬 수 있고, 탈 질소에 필요한 소요부지를 줄일 수 있으며, 슬러지 생산량이 거의 없기 때문에 생물학적 처리와 화학적 응집처리의 단점을 보완할 수 있는 공정이다. 또한 전기분해 장치의 크기에 비해 처리능력이 뛰어나고, 반응의 제어가 용이하며, 부하변동 및 수온변동에 강하고, 난분해성 유기물질의 독성을 파괴하는데 효과적이다(길, 2000).

이와 같은 전기분해에 의한 수처리 기술은 폐수처리분야에서 국내·외에서 많이 연구되고 있으나, 국내에서는 전기화학적으로 철이나 알루미늄을 이용한 전기응집 또는 전기부상에 의한 처리가 대부분이며, 그 적정 운전조건이 명확히 설정되고 있지 않는 실정이다

따라서 본 연구는 전기분해 법을 이용하여 양식장 배출수중의 유기물질 및 암모니아를 전류밀도, 체류시간, 전극간격 등의 운전조건에 따른 오염물질의 제거효율의 파악과 pH변화, 잔류염소 생성량, 살균특성을 파악하여 현장적용에 있어서 최적 운전조건을 제공하고자 한다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 전기분해반응

#### 1) 유기물질의 전기분해

전해액이 산성인 용액의 금속이온은 전기분해과정에서 안정 상태에서 들뜬 상태로 산화되며 중간산물인 반응체가 생성된다. 식 (1)은 양극에서 진행되며, 많은 양의 유기물질이 산화되어 이산화탄소로 용액내에 확산된다(Bringmann 등, 1995).



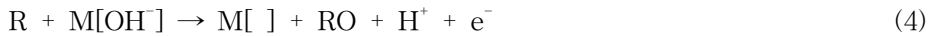
유기물질의 전기분해는 양극에서 산화되지만 물의 전기분해에 의한 수산화 이온이 전극표면에 흡착되어 유기물을 산화하는 직접산화와 염소의 전기분해에 의해 생성된 차아염소산 등의 중간산물에 의한 간접산화로 구분할 수 있다.

#### (1) 직접산화

직접산화에 의한 유기물질 제거는 우선, 전극표면(M[ ])에서 물의 전기분해에 의해 생성되는 수산화 이온이 양극에 흡착된다.

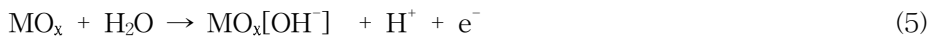


전극표면에 흡수 병합된 수산화 이온에 의해 유기물질이 산화되며, 이 반응은 식 (4)과 같으며 높은 전류밀도의 산성용액에서 잘 진행되며 식 (4)과 같다 (Andre, 1995, Israilides 등, 1997)

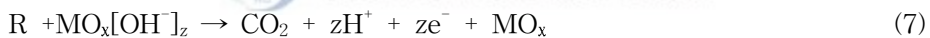


여기서 RO는 계속적으로 형성되는 수산화 이온에 의해 산화된 유기물질이며 수중에서 양극방전을 계속한다.

Andre(1995)에 의해 보고된 전기분해의 유기물질 제거 메카니즘은 다음과 같다. 우선 식 (5)에 나타난 바와 같이 산화된 양극(MO<sub>x</sub>)에 물의 전기분해에 의해 생성된 수산화 이온이 흡착되고 식 (6)과 같이 이미 발생된 산소와 반응하여 더 산화된 양극(MO<sub>x+1</sub>)을 형성한다.



유기물질(R)은 식 (7)과 같이 산화성 양극에 흡착된 수산화 이온과 반응하여 이산화탄소, 물 혹은 수소 이온으로 분해된다.

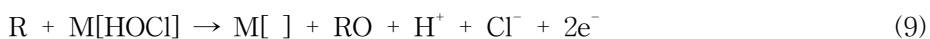


## (2)간접산화

간접산화로 제거되는 유기물질의 전기화학반응은 식 (8)과 같이 전기분해 중 염소의 양극산화가 동시에 발생하며 차아염소산이 전극표면에 형성된다(Israilides 등, 1997).

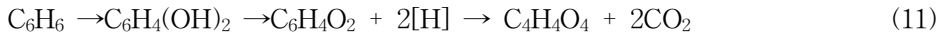


양극에서 생성된 차아염소산에 의해 유기물질이 산화되는 반응은 식 (9)과 같다.



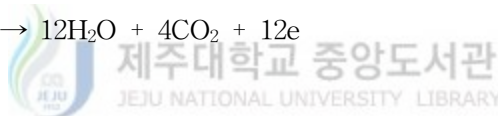
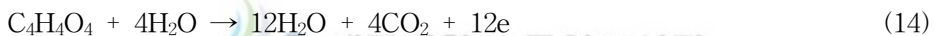
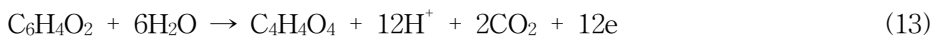
또한 양극 손실반응에 의하여 발생하는 산소의 중간단계로서 생성되는 발생기 산

소는 강력한 산화력을 지니고 있어 폐수 중에 함유한 유기물질인 아미노산이나 벤젠 유도체 등을 식 (10), (11)과 같이 산화·분해할 수 있다.(日本工業用水協會, 1977)



Kirt 등(1985)은 Aniline의 전기분해 과정을 아래와 같이 나타내었다.

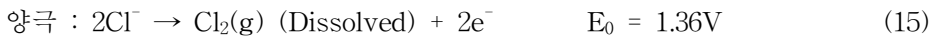
Benzoquinone로 산화되었다가 계속하여 Maleic, 이산화탄소로 산화되는데 양극손실반응 식(35)의 산소발생 반응과 경쟁관계에 있으며 높은 산소 과전압에서 산소발생보다 우선적으로 반응한다.



그리고 음극에서 발생하는 수소에 의하여 수중의 유기물질이 환원되기도 하며 산화형 색소 등은 쉽게 환원되어 무색이 된다(이, 1991).

## 2) 암모니아의 전기분해

해수를 전기분해 할 경우 양극에서는 일반적으로 염소가스가 발생한다. 환원반응에서는 물의 환원이  $\text{Na}^+$ 의 환원보다 더 쉽게 일어나서 일반적으로 음극에서 수소가 발생한다. 양극과 음극에서 일어나는 전극반응은 식 (15)~(18)과 같다.



일반적으로 전해반응에서 오염물질들은 직접 양극산화 또는 간접 산화과정에 의해 분해된다.(Chang, 1995, Mendia, 1982). 이 두가지 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

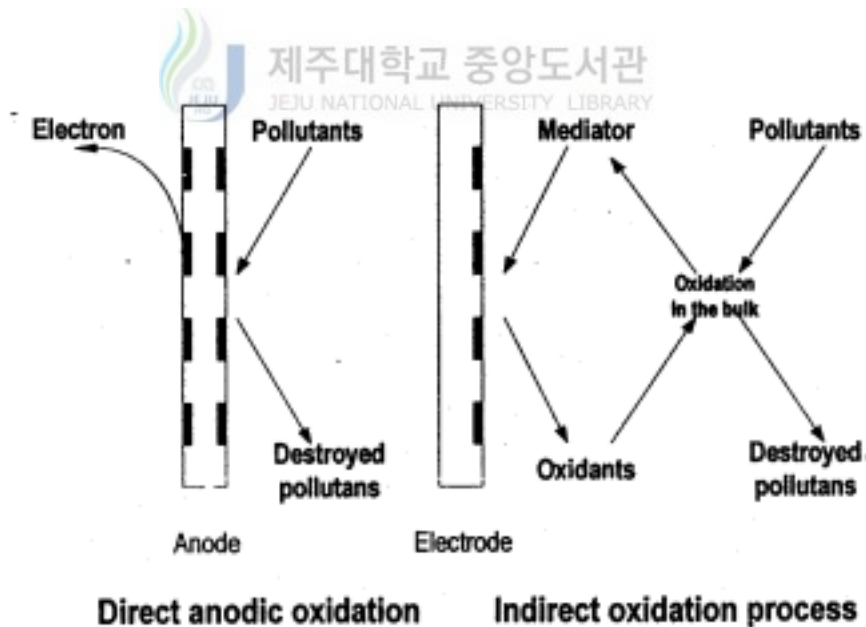


Fig. 1. The scheme of pollutant removal pathway in electrochemical oxidation process (Chiang 등, 1995).

전기분해에 의한 폐수내의 암모니아의 제거는 유기물질 산화와 유사하게 직접적인 양극산화와 간접적인 양극산화의 동시 효과로 이루어진다.

### (1) 직접산화

Marincic와 Frank(1978)는 전기분해에 의한 암모니아의 산화는 식 (19)과 같다고 제시하였다.



즉, 암모니아의 제거는 양극에서 발생하며 3개의 전자를 내면서 질소 가스로 산화한다. 배성근과 박승조(1984)는  $\text{OH}^-$ 의 몰농도에 따라 다음과 같이 암모니아 산화의 중간생성물로 아질산과 질산이 생성된다고 보고하였다.



### (2) 간접산화

Sedlak(1991)은 간접반응으로 유리된 염소가 암모니아성 질소와 반응하여 최종생산물로 질소 가스를 발생한다.



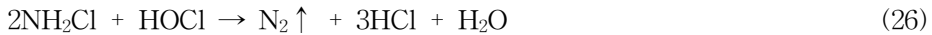
식 (22)의 반응은 염소의 과과점 반응과 같은 pH 7.6에서 화학적 평형이 일어나며, 염소와 암모니아성 질소의 무계비와 pH에 영향을 받으며 pH가 낮은 경우 질소이외에도 클로라민이 ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ )이 형성된다.

홍(2000)은 암모니아성 질소가 차아염소산과 반응하여 제거되는 반응을 다음과 같이 표현하였다.





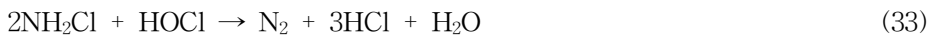
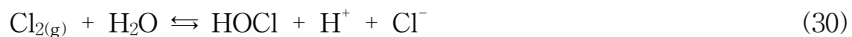
각 반응은 염소의 과과점 반응과 같은 경향을 보이며 pH에 따라 상호 반응한다. 식 (24)에서 생성된 모노클로라민은 수중에 차아염소산이 많이 있을 경우 식 (26)과 같이 곧바로 질소로 산화한다.



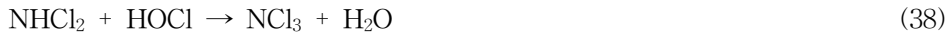
Lidia(1995)는 염소 이온이 풍부한 폐수내의 암모니아의 간접산화에 의한 전반적이 반응은 식 (27)과 같다고 하였다.



해수를 전기분해 할 경우 식 (28)~ (29)과 같이 양극에서 염소가스( $\text{Cl}_2$ )가 생성되며, 음극에서는 수소가스( $\text{H}_2$ )가 생성된다. 양극에서 생성된 염소가스는 식 (30)~(31)과 같이 수중에 용해되어 pH변화에 따라 HOCl 또는  $\text{OCl}^-$ 로 존재한다. 암모니아 제거 메카니즘은 식 (32)~(38)과 같이 양극에서 생성된 유리염소(HOCl,  $\text{OCl}^-$ )와 반응하여 최종적으로 질소가스( $\text{N}_2$ )로 산화하게 된다(White, 1992).





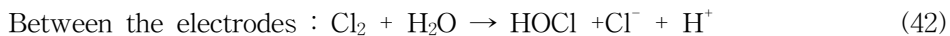
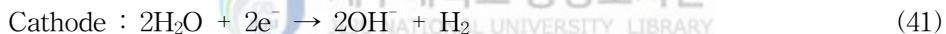
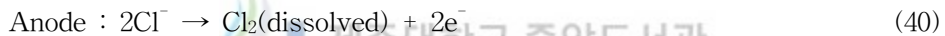


암모니아가 제거되는 첫 단계로 식 (32)의 모노클로라민 생성 반응은 HOCl과 NH<sub>3</sub>에 대하여 2차 반응으로서 식 (39)과 같은 속도식으로 나타낼 수 있다.

$$\lambda \text{NH}_2\text{Cl} = k[\text{HOCl}][\text{NH}_3] \quad (39)$$

### 3) 염소의 전기분해

전극반응에서 주요 생성물인 염소와 수산화 이온은 전극사이의 전해액에서 반응하여 차아염소산 및 차아염소산 이온을 형성하고 이것은 화학적 자동산화(불균화 반응)에 의해 염소산염으로 전환된다.



양극에서 주요 생성물은 식 (40)에서 나타난 바와 같이 염소이며 낮은 온도에서 전기분해에 의해 용존상태의 염소를 형성하며 이것은 전해액이 알칼리성에서도 가능하다. 따라서 양극 주위는 산, 음극 주위는 식 (41)에 의해 알칼리를 형성하기 때문에 식 (42)에서 차아염소산(HOCl)은 양극에서, 차아염소산 이온(OCl<sup>-</sup>)은 음극에서 이루어진다.

전기분해 과정 중에 차아염소산 및 차아염소산 이온의 손실 반응이 증가하면 공정 내의 전기효율은 감소한다. 이런 손실반응은 음극 손실 혹은 환원 손실과 양극 손실 혹은 산화 손실반응으로 구분되며, 최대 얻을 수 있는 차아염소산 이온은 산화·환원 반응에 의한 아래와 같은 손실반응으로 제한된다

온도와 pH에 따른 HOCl과 OCl<sup>-</sup>의 이온의 분포는 Fig. 2에 나타내었다. pH 7.5일

때 HOCl과 OCl<sup>-</sup>의 활성은 같고 pH 7.5이상에서는 HOCl이, pH 7.5이하에서는 OCl<sup>-</sup>이 주 화학 종임을 알 수 있다. 음극에서 발생한 수산화 이온이 양극으로 이동하고 양극에서 발생된 염소가스는 대기 중으로 방출되기 전에 일부가 음극으로 이동하여 다음과 같이 화학평형을 이룬다(Mendia, 1982).

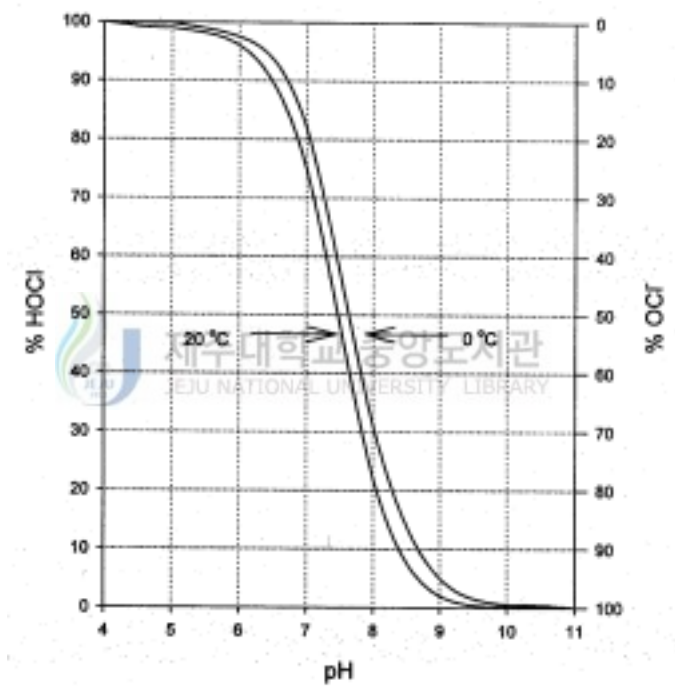


Fig. 2. Distribution of HOCl and OCl<sup>-</sup> in water at indicated pH level and temperature.

### (1) 음극 손실 반응

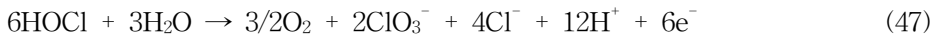
차아염소산과 차아염소산 이온의 음극손실은 식 (45), (46)과 같이 음극에서 발생한다.



이들 이온의 일반적으로 알려진 비율에 따르면 차아염소산 이온은 염소산염보다 쉽게 환원된다. 따라서 음극손실은 음극표면을 향한 차아염소산 이온의 확산에 지배를 받는다. 그러나 중요한 변수로 작용하는 차아염소산 이온의 농도와 pH는 조정되지 않는다(Hammer와 Wranglen, 1964).

### (2) 양극 손실 반응

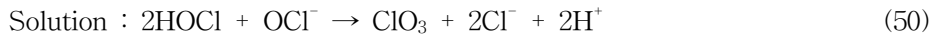
차아염소산의 양극손실반응은 다음과 같으며 1.5몰의 산소가 방출되고 염화이온과 염소산염의 형성을 동반한다. 또한 양극에서 물이 전기분해되어 1 몰의 산소를 방출한다(Hammer와 Wranglen, 1964; Czarmetzki와 Janssem, 1992).



차아염소산 이온의 손실반응을 식 (49)과 같이 표현하였으며 산소와 염화이온 및 염소산염의 형성은 동일하다(Kelsall 등 1984, Krstajic 등1987 및 Czarmetzki와 Janssem, 1992).



전해액에서 손실반응은 다음과 같이 차아염소산과 차아염소산 이온이 반응하여 1 몰의 염소산염과 2몰의 염화이온이 발생한다(Kelsall 등, 1984).



이 반응은 고온에서는 차아염소산보다 염소산의 생성이 잘되므로 고온에서는 적합하지 않고, 40~50 ℃의 온도에서 반응하는 것이 적합한 것으로 평가되고 있다(日本工業用水協會, 1977).



#### 4) 살균 특성

살균은 조류, 박테리아, 바이러스, 아메바성시스트 등의 병원성 미생물을 파괴하거나 비활성화시키는 공정이다.

현재 주로 사용하고 있는 살균이론은 Chick 또는 Chick-Watson식이다.

Chick의 법칙은 1차반응식에서 미생물의 파괴속도를 식 (52)과 같이 표현하였다 (Montgomery, 1985).

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt \quad (52)$$

N: 시간 t에서의 존재하는 미생물의 수

$N_0$ : 시간 0에서의 미생물의 수

k: 소독제의 종류, 미생물, 수질환경 특성에 따른 속도상수

t: 시간



Watson은 Chick의 자료를 이용하여 식 (53)과 같이 경험식으로 정의하였다.

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\Lambda C^n t \quad (53)$$

여기에서, C: 소독제의 농도

$\Lambda$ : 비치사상수

n: 희석상수

살균효율에 영향을 미치는 인자에는 pH, 유기물질, 온도 등이 있다.

수중의 pH는 수용액 중에 살균제의 화학적인 형태를 결정하여 살균에 영향을 미친다. 예를 들어 살균에 가장 효율적인 염소종류는 HOCl로 이는 pH 7이하에서 가장 강한 산화력이 나타난다.

유기물질은 세포표면에 들러붙어 살균제의 영향을 방해하거나 살균제와 반응하여

살균력이 떨어지는 화합물 또는 전혀 살균력이 없는 화합물을 만들어서 살균효율을 저하시킬 수 있다.

온도는 살균공정에서 반응속도단계에 영향을 미친다. 즉, 세포벽으로의 살균제가 확산되는 속도 혹은 기질과의 반응속도에 영향을 미쳐 살균속도에 영향을 준다.

전해반응에서 발생하는 부산물이 살균에 미치는 영향을 살펴보면 다음과 같다.

### (1)유리 염소(Free Chlorine)

차아염소산(HOCl)과 차아염소산이온(OCl<sup>-</sup>)의 합을 유리염소로 정의되고 있다.

HOCl과 OCl<sup>-</sup>은 강력한 산화제이지만 HOCl이 훨씬 강력한 살균능을 가진다. 유리염소는 잔류염소 중에서 가장 강력한 살균제이다. 살균능력은 잔류량, 온도, pH, 반응시간 등에 의해 달라지며, 살균제의 농도와 접촉시간에 따라 변한다.

차아염소산의 pKa가 7.5이므로 자연수 pH영역(6~8.5)에서도 HOCl과 OCl<sup>-</sup>의 농도가 pH에 따라 매우 민감하게 변한다. 이 때 HOCl이 OCl<sup>-</sup>보다 살균력이 80~100배 정도 강하므로 수처리 공정에서 pH조절은 매우 중요하다.

OCl<sup>-</sup>의 소독능이 떨어지는 것은 OCl<sup>-</sup>가 세포막을 통과하지 못하는데 그 원인이 있는 것으로 알려져 있다(White, 1992).

일반적으로 HOCl이 OCl<sup>-</sup>보다 박테리아 제거능에서는 80배 정도, 포낭 제거능에서는 수백 배나 효과적이라 보고되고 있다(Jarroll, 1988).

### (2)모노클로라민(Monochloramine)

물 속에서 염소와 암모니아의 반응으로 생긴 모노클로라민도 살균능을 가지나 크기가 유리염소와 비교하면 매우 작다(Wolfe 등, 1984). 그러나 미국의 일부 정수장에서는 오랫동안 모노클로라민을 소독제로 사용하여 왔는데, 이러한 소독처리 공정을 클로르라민화(Chloramination)라고 한다. Wattie 등(1944)은 1944년 처음으로 유리염소와 비교하여 모노클로라민은 살균능력에 한계가 있다고 발표하였으며, 중성 pH에서 자유잔류염소가 모노클로라민 보다 박테리아 제거능이 40배 정도 강하다고 보고하였다. 모노클로라민으로 자유잔류염소만큼의 살균능을 얻기 위해서는 높은 농도와 긴 접촉시간을 가져야 한다. 하지만 모노클로라민을 소독제로 사용하는 현장에서의 결과는 살균능을 낮게 평가한 실험실 결과와는 다르게 Biocidal제로서 효과가 있음을

보고하였다(Wolfe 등, 1985).

### (3)유기계 클로라민(Organic Chloramine)

많은 유기계 클로라민(glycine, methionine, taurine, gelatine의 염소화합물 등)들이 모노클로라민보다 박테리아 제거능에서 효과가 떨어진다고 알려져 있다(Feng, 1966).

Wolfe 등(1985)에 의하면 유기계 클로라민은 모노클로라민보다 약한 살균능을 가지고 있으며, 미국의 San Joaquin저수지물(미국)을 사용한 살균실험에서 암모니아가 전처리된 시료(Preammoniated sample)에 염소를 주입했을 때 보다 클로라민화된 시료가(Prdchloraminated sample) 더 효과적이라고 보고하였다. 이는 암모니아가 전처리된 시료에 염소를 주입할 경우에 염소가 암모니아와 유기계 질소와의 경쟁반응에 의해서 생성되는 모노클로라민 농도보다 작게 생성된다.



## 2. 전기분해의 영향인자

### 1) 전극판의 특성

전해질을 통해서 전류를 통과시키기 위해서는 전극(Electrode)이라고 불리는 두 개의 적당한 금속조각 또는 탄소를 용액중에 넣고 이들을 전지의 극들이나 또는 일반적으로 전동력(Electromotive force ; emf)이라고 불리는 전압의 다른 전원의 극들에 다 연결한다. 용액으로 양전하의 전류가 들어가는 극을 양성전극(Positive electrode) 또는 양극(Anode)이라고 부르며 한편 전류가 나가는 극을 음성전극(Negative electrode) 또는 음극(Cathode)이라고 부른다. 전류를 운반하는 이온들은 양극이나 음극에서 방전한 것이라고 할 수 있지만 흔히 일어나기 쉬운 과정 중의 하나는 양극을 이루고 있는 금속의 원자로부터의 전자의 분리이다. 따라서 전극의 실제 금속원자는 용액 중에 통한 음으로 대전한 양이온과 마찬가지로 변할 것이다.

전기화학적 폐수처리는 전기응집과 전기분해로 구분할 수 있는데 극판의 종류에 따라 결정된다. 알루미늄(Al), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn) 또는 카드뮴(Cd) 등의 금속들을 양극으로 사용하면 금속이 수중으로 용해(Corrosion)되는 양극 반응(Anodic semi-reaction)이 일어난다. 이 금속이온은 용액중의 콜로이드 입자를 중화시키며 금속 수산화물을 형성, 오염물질을 흡착하고 동시에 발생하는  $H_2$ ,  $Cl_2$  등의 기체와 더불어 상승되면서 고액분리가 일어나 오염물질을 제거한다. 이러한 재질은 전기방식용 양극(sacrificial anodes)이라 한다. 따라서 알루미늄이나 철 등의 용해성 전극을 사용한 폐수처리는 용해되어 나온 알루미늄 이온이나 철 이온 등과 응집 반응하여 침전 또는 부상된다는 의미에서 전기응집 혹은 전기부상으로 구분한다. 전기응집은 플럭형성으로 슬러지가 많이 발생하여 이 슬러지는 고액분리가 잘 되지 않고, 처리수에 극판의 용출농도가 높게 나타나 응집침전된 슬러지를 제거하기 위한 침전조가 필요하다(Chiang 등, 1995). Tsai 등(1997)은 철과 알루미늄을 양극으로 사용하여 유기물질을 제거시킨 실험 결과 고분자 유기물질은 응집이 일어나며, 저분자 유기물질은  $CO_2$ 로 전환된다고 보고하였다. Groterud 등(1986)은 납, 철, 알루미늄을 양극으로 사용하여 인을 제거한 결과 양호한 효과가 있다고 보고하였다.



하지만 납, 철, 알루미늄을 양극으로 사용하여 질소, 인을 제거한 결과 인 제거는 효과적이지만 질소제거는 낮은 제거효율을 보였다고 보고하였다(이, 1998). 그리고 백금(Pt), 금(Au), 티타늄(Ti)등의 금속은 양극으로 사용하였을 때 일반적으로 약간 용해되거나 전혀 용해되지 않는 것으로 알려져 있다.

또한 DSA(Dimensionally Stable Anode)는 이리듐(Ir)이나 루티늄(Ru) 등에 산화금속을 코팅한 극판으로, 양극에서 발생하는 염소가스 등으로 인해 산화 부식되는 것을 막아준다. 이들 불용성 전극을 통해 수중에 전기에너지를 가하면 용액 중에 존재하는 이온 또는 분자 등의 오염물질을 전극계면에서 직·간접으로 산화시키면서 정화한다. 이러한 과정을 전기응집과 구분하여 전기분해라 한다. 전기응집과 전기분해에 사용된 극판의 특성을 정리하면 Table 1과 같다. DSA는 철, 알루미늄 등의 재질이 전극판에 비하여 다소 비싸다는 단점이 있지만 전기분해 시 슬러지 생산량이 작고, 질소제거가 높다는 장점을 가지고 있다.

Table 1. Characteristic of electrolysis and electro-coagulation

Electrochemical	Electrode	Advantage	Disadvantage
Electrocoagulation	Al, Fe, Cu, etc	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Low cost of electrode</li> <li>· High phosphorus removal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· High sludge production</li> <li>· Short change period of anode</li> <li>· Low nitrogen removal</li> </ul>
Electrolysis	DSA, SPR etc	<ul style="list-style-type: none"> <li>· No sludge production</li> <li>· Long change period of anode</li> <li>· High nitrogen removal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· High cost of electrode</li> </ul>

DSA: Ru/Ti, SPR : Sn/Pd/Ru

## 2) 전류밀도

전해질 용액의 전기분해에 있어서 석출하는 원소 또는 원자단의 양은 이것에 통한 전기량(전류와 시간의 곱)에 비례하고 또 1 g 당량의 원소 또는 원자단을 석출하는데 원자나 원자단의 종류에 관계없이 항상 일정하다는 페러데이 법칙이 적용된다.

하지만 석출의 의미보다는 처리의 개념으로 전기량과는 의미가 다른 전류밀도를 사용한다. 전류밀도는 전극의 단위면적 당 전류의 크기로 정의하며 amp/cm<sup>2</sup>, amp/dm<sup>2</sup> 또는 milliamp/cm<sup>2</sup> 등으로 표시한다. 이 때 가해진 전류는 전압과 비례하는 관계를 가진다. Fig. 3은 전압과 전류밀도와의 관계를 나타낸 것으로 0차식으로 표시할 수 있으며, 기울기는 극판의 간격에 영향을 받는데 전극간격이 좁을수록 저항이 낮아 기울기는 높게 나타난다. 즉 전극간격이 좁을수록 전압이 낮게 유지되고 동일 전압에서 전류밀도를 높게 할수록 처리효율이 증가하여 오염물 처리에 대한 에너지 소모가 적게 된다(Andrzej, 1980). 또한 전기분해의 실험에서 전류밀도의 증가에 따라 차아염소산등의 증가로 폐수내의 오염물질 제거효율이 증가한다고 보고하였다(Chiang 등, 1995).

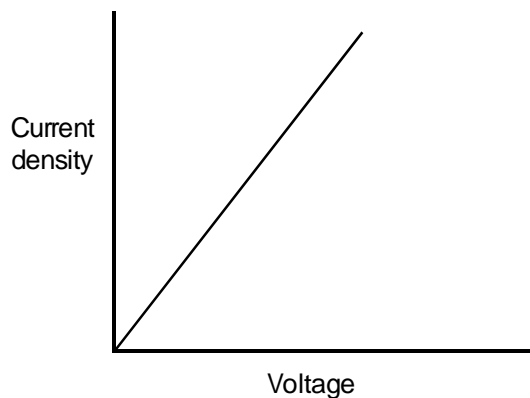
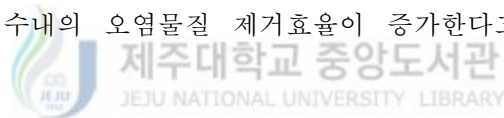


Fig. 3. Variation of voltage with current density.

### 3)전극간격

전기분해에 의한 폐수처리의 영향인자로 전극간격을 들 수 있다. 양극과 음극판의 간격이 좁을수록 가해지는 전기량이 많아 전해처리는 좋으나, 전류효율이 떨어져 전기소모량이 많아지는 단점이 있다. 전극간격을 크게 하면 전극 사이의 전력이 적어 유기물 및 무기물의 산화는 적게 나타나 높은 전압이 요구되고 전력손실도 증가한다. 따라서 전극간격을 좁게 유지하여 낮은 전압으로 적정처리가 가능하도록 해야한다. 전극간격이 좁을수록 처리효율은 증가하였다.

Andrzej(1980)은 전극간격이 좁을수록 제거효율은 증가한다고 보고하였다. 이(1992)는 전극간격이 좁을수록 오염물의 제거율이 높아지는 것은 HOCl 또는 OCl<sup>-</sup>의 생성속도가 커지기 때문이라고 하였다.



### Ⅲ. 재료 및 방법

#### 1. 실험재료

양식장 배출수를 분석하기 위해 해수를 채수하여 고기생산량과 급이사료 투입량, 사료섭이 후 잔량을 고려하여 시료의 농도를 결정하였다. 일반적으로 수량 1 ton에 대한 고기생산량은 최대 15 kg이다. 수량 1 ton에 대한 먹이공급량은 고기생산량의 5%이므로 0.75 kg이 나온다. 그리고 사료 섭이 후 잔량이 0.75 kg의 20%(급이사료에 대한 먹이잔량20%)이므로 0.15 kg이 나온다. 그래서 본 실험에서의 처리대상 원폐수의 조성은 해수 1 ℓ에 MP사료 0.15 g을 넣어 사용하였다(북제주군, 1998).

본 실험에는 MP(Moist Pellet)사료를 사용하였으며, MP사료는 생사료와 배합사료를 말하는데 배합사료의 조성성분은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Component analysis of Extruded pellet(Cheill Jedang)

Composition	Crude protein	Crude fat	Crude fiber	Crude ash	Calcium	Phosphorus	Moisture
%	50	3	3.5	18	2.5	2.7	20.3

본실험에 사용한 시료의 수질현황은 Table 3과 같다.

Table 3. Characteristics of raw water (Unit : mg/ℓ)

Item	pH	SS	COD <sub>Mn</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Cl <sup>-</sup>	T-P	Salinity	coli
Average	7.9	20.5	8.2	0.5	0.002	0.2	18730	0.05	33.06‰	50MPN/100ml

## 2. 실험장치

본 실험에 사용한 전기분해 반응조, 전류공급 장치 및 폐수의 흐름은 Fig. 4에 나타내었다. 전기분해 반응조는 아크릴을 이용하여  $10 \times 10.5 \times 45 \text{ cm}^3$ 으로 제작하여 전체 용적 4.7 l 중 유효부피를 3.2 l로 하였다. 실험은 회분식 실험으로 교반기를 이용하여 혼합하였다. 전력공급은 최대 전압 30 Voltage, 전류 3 Amper의 D. C. Power supply를 사용하여 전압기를 조절하여 필요한 전류밀도에 따른 전류를 공급하였다. 전류는 직류전원공급장치를 이용하여 공급하였다.

양극판(Anode)은 염소가스 발생 및 극판의 전자방출로 유발되는 극판 부식을 방지하기 위해 티타늄(Ti)에 이산화이리듐( $\text{IrO}_2$ )을 전착한 불용성 극판(Dimensionally Stable Anode, DSA)으로 하고, 음극판(Cathode)은 스테인리스 스틸판(철-크롬)을 사용하였다. 양극판과 음극판의 면적은  $280 \text{ cm}^2$ ( $28 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ )로, 극판의 두께는 0.1 cm로 제작하였으며, 전극판의 간격을 20 mm에서 60 mm까지 20 mm 간격으로 변화시킬수 있도록 반응조 측면에 1 mm의 홈을 파서 제작하였다.

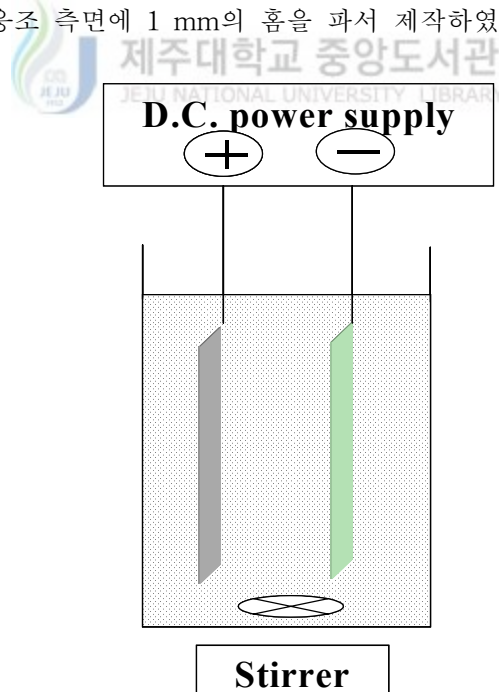


Fig. 4. Experimental apparatus for the electrolysis.

### 3. 실험방법

전기분해에 의한 양식장 배출수의 실험은 운전인자에 따른 제거특성을 실행하였다. 운전인자로써는 체류시간, 전류밀도, 전극간격 등으로 조건을 변화하였고, 각 운전인자의 변화에 따른 오염물질의 제거 특성을 비교하였다. 그리고 염소 이온 및 전기분해의 중간생성물의 변화와 각 오염물질과의 상관관계를 비교하고자하여 각 운전 조건 별로 처리 전 배출수와 처리 후 배출수의 염화이온 및 차아염소산 등의 유리 및 결합 잔류염소를 측정하였다.

실험조건은 Table 4, 5에 나타내었다. 전류밀도는 D·C. Power Supply의 전압 및 전류계를 이용하여 35.71~107.15 A/m<sup>2</sup>의 범위에서 측정하였다. 체류시간은 유기물질인 경우 2~8 분의 범위에서 2 분단위로 변화시켰으며, 암모니아는 30~120 초 범위에서 30 초 단위로 변화시켰으며, 전극간격은 20, 40, 60 mm로 20 mm 단위로 변화시켰다.

Table 4. Operating conditions of electrolysis treatment (COD<sub>Mn</sub>)

Operating conditions	Unit	Range
Current density	A/m <sup>2</sup>	35.71, 71.14, 81.28, 107.15
HRT	min	2, 4, 6, 8
Electrode gap	mm	20, 40, 60

Table 5. Operating conditions of electrolysis treatment(Ammonia)

Operating conditions	Unit	Range
Current density	A/m <sup>2</sup>	35.71, 71.14, 81.28, 107.15
HRT	sec	30, 60, 90, 120
Electrode gap	mm	20, 40, 60

#### 4. 분석방법

전기분해시 양식장 배출수의 처리 전·후의 수질측정을 위한 항목별 분석방법과 분석기기는 Table 6에 나타내었다.

시료의 분석은 COD는 과망간산칼륨법, 암모니아는 인도페놀법, 미반응 잔류염소는 DPD ferrous titrimetric 법(APHA AWWA WEF, 1995), 대장균군은 MPN법등을 이용하여 수질오염공정시험법에 따라 분석하였으며 각 항목별 분석 방법은 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Item and Analytical methods

Item	Unit	Analytical method
COD	mg/ℓ	Potassium permanganate method
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	mg/ℓ	Spectrophotometric method(Indo-phenol, 630nm)
NO <sub>2</sub> -N	mg/ℓ	Spectrophotometric method(Ascorbicacid, 540nm)
NO <sub>3</sub> -N	mg/ℓ	Spectrophotometric method(Ascorbicacid, 540nm)
Free Chlorine	mg/ℓ	DPD ferrous method
Combined Chlorine	mg/ℓ	DPD ferrous method
pH	-	Electrode Method(Orion, 710A)
Cl <sup>-</sup>	mg/ℓ	Titration Method(AgNO <sub>3</sub> )
Coliform	MPN/100mℓ	MPN Method

## V. 결과 및 고찰

### 1. 유기물질의 전기분해

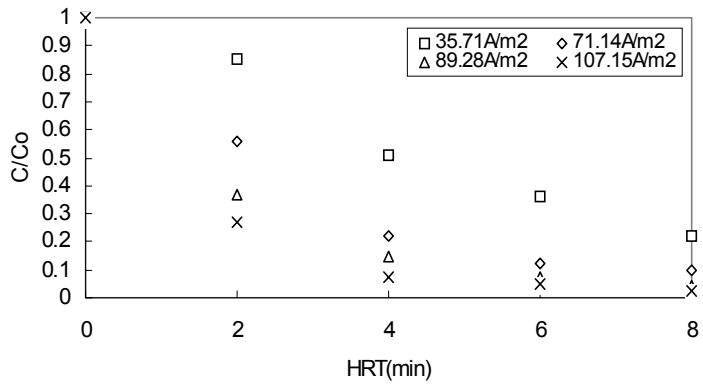
#### 1) 전류밀도에 따른 COD<sub>Mn</sub> 제거

전기분해에 의한 유기물질 제거에 영향을 미치는 인자는 전류밀도, 체류시간, 전극간격과 염소 첨가율 등을 들 수 있으며, 이 조건에 따른 상호간의 영향을 평가할 필요가 있다. 본 실험에서는 해수를 이용하여 실험을 하였기 때문에 따로 전리액을 넣을 필요가 없으며, 전류밀도, 체류시간, 전극간격의 운전인자에 대해 평가하였다.

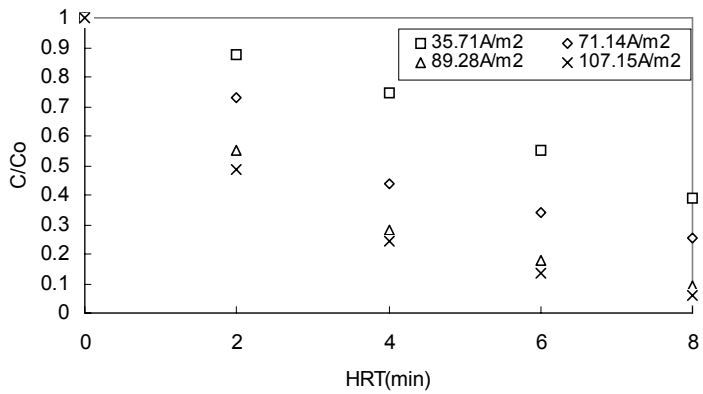
Fig. 5는 전류밀도에 따른 COD 제거율을 나타내었다.

전극간격 20 mm에서 전류밀도에 따라 78.1~97.6 %의 제거율을 보였으며, 40 mm에서는 61~93.9 %의 제거율을 보였으며, 60 mm에서는 47.6~85.4 %로 나타났다. COD는 전류밀도가 높을수록 제거율은 높게 나타났다. COD 제거는 전류밀도가 증가할수록 차아염소산의 생성에 따라 영향을 받는다고 하였다(길, 2000). 이 결과는 Chiang 등(1995)이 침출수를 전기분해 한 실험과 Naumczyk 등(1996)이 섬유폐수를 전기분해 한 실험에서 전류밀도의 증가에 따라 COD의 제거율이 증가하였다고 보고한 문헌과 일치하였다. 하지만 체류시간 2 분, 4 분, 6 분, 8 분에서 전류밀도 89.28 A/m<sup>2</sup> 일 경우 제거효율이 65.5, 86.8, 93.2, 95.8 %이고 107.15 A/m<sup>2</sup> 인 경우 73.0, 91.4, 95.2, 98.2 %의 범위이므로 이 실험조건에서 가장 적당한 전류밀도는 89.28 A/m<sup>2</sup> 로 판단된다.

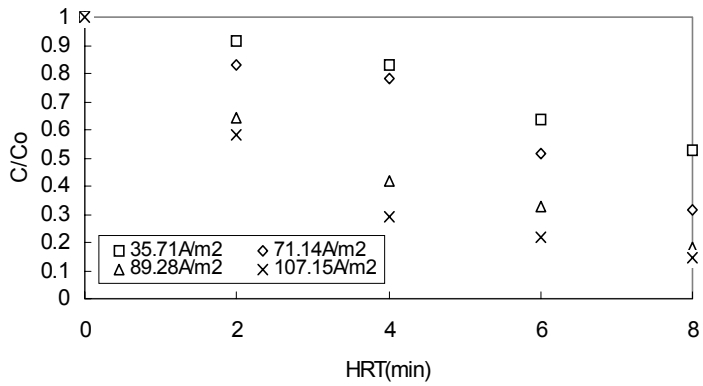




(a)



(b)



(c)

Fig. 5.  $COD_{Mn}$  removal rate according to current density (Initial COD concentration:  $8.2 \text{ mg}/\ell$ )

(a) Electrode gap (20 mm) (b) Electrode gap (40 mm) (c) Electrode gap (60 mm)

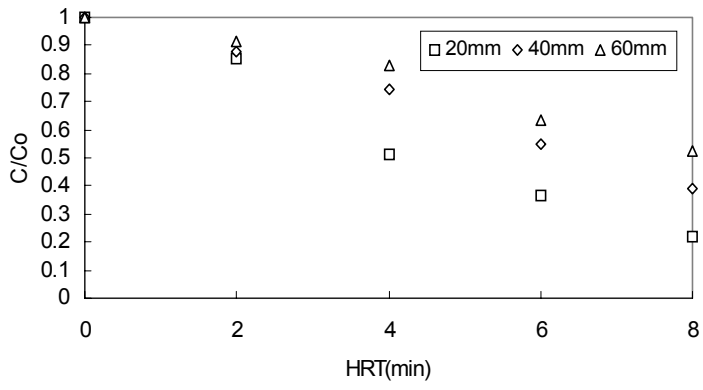
## 2) 전극간격에 따른 유기물질 제거와 잔류염소생성 및 pH변화

Fig. 6은 전기분해의 한 영향인자로 전극간격에 따른 COD의 제거효율을 나타내었다. 전류밀도 35.71 A/m<sup>2</sup>에서 전극간격에 따라 47.6~78.1 %의 제거율을 보였고, 71.42 A/m<sup>2</sup>에서 전극간격에 따라 68.3~90.2 %의 제거율을 보였으며, 89.28 A/m<sup>2</sup>에서 전극간격에 따라 82~95.8 %의 제거율을 보였으며, 107.15 A/m<sup>2</sup>에서 전극간격에 따라 85.3~97.6 %의 제거율을 나타냈다.

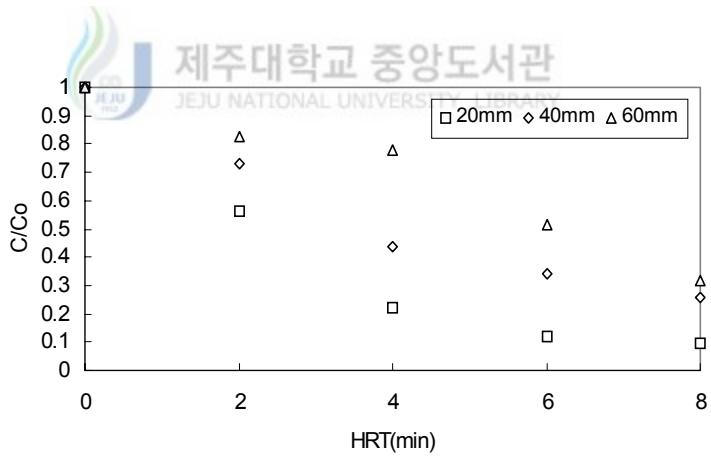
Fig. 7은 전극간격이 20 mm이었을 때 전류밀도 및 체류시간에 따른 배출수 중의 미반응 잔류염소의 농도와 pH 변화를 나타내었다. 전류밀도와 체류시간이 증가할수록 미반응 잔류염소의 생성량이 많아지는 것으로 나타났으며, COD의 주 반응메카니즘은 전기분해에 의한 직·간접 산화에 의한 것이다. Stuki 등(1991)은 유기물질 제거는 pH에 영향이 적으며 염화이온에 영향을 많이 받는다고 하였으며, Sheng와 Chiang(1994), Lin와 Wu(1996)는 COD 제거는 체류시간, 전류밀도에 큰 영향을 받지만 pH와는 무관하다고 하였다.

Fig. 6과 Fig.7에서의 전극간격 20 mm일 때 각 전류밀도에 따른 COD제거효율과 잔류염소 생성 및 pH변화를 비교 검토해보면 우선 낮은 전류밀도에서는 유리염소의 생성속도가 낮아 COD와 반응하는 잔류염소가 적어 상대적으로 COD 제거효율도 적었다. 높은 전류밀도에서는 유리염소 생성속도가 증가하여 COD와 반응하는 잔류염소가 많아 제거효율은 증가하였으나, 소비되는 양에 비해 많은 양의 잔류염소가 생성되어 수중에 많은 양의 잔류염소가 증가하였다.

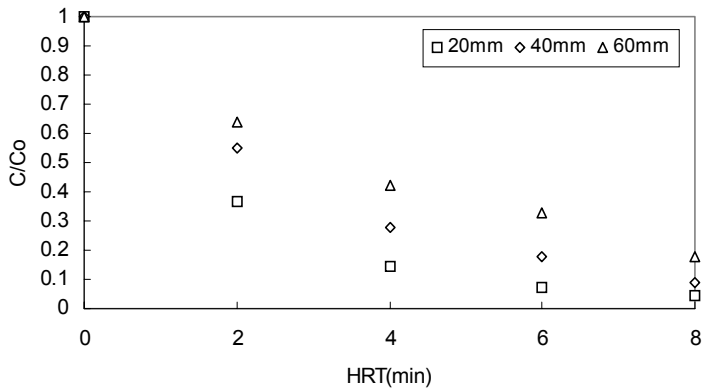
본 실험에서 실험한 20, 40, 60 mm의 간격에서 나타난 COD 의 제거율을 보면 본 실험조건에서 20 mm간격에서 제거효율이 가장 좋았는데 이는 좁은 전극간격에서는 생성된 유리잔류염소와 유기물질과의 반응이 활발하지만 전극간격이 멀어지면 양극에서 생성된 차아염소산 등이 전극간격이 좁은 경우보다 유기물질의 간접산화에 영향을 적게 미치기 때문에 제거효율이 다소 낮아진다고 판단된다.



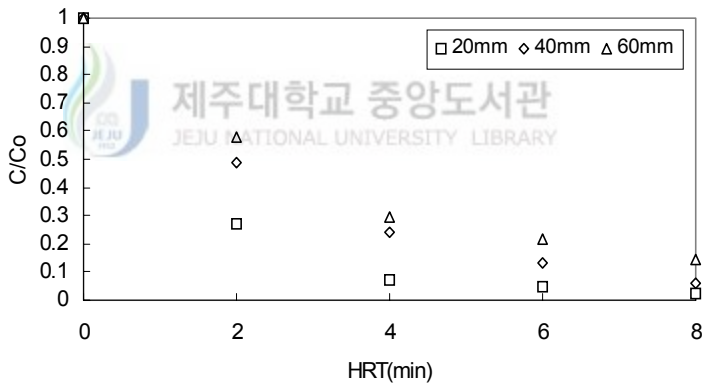
(a)



(b)



(c)



(d)

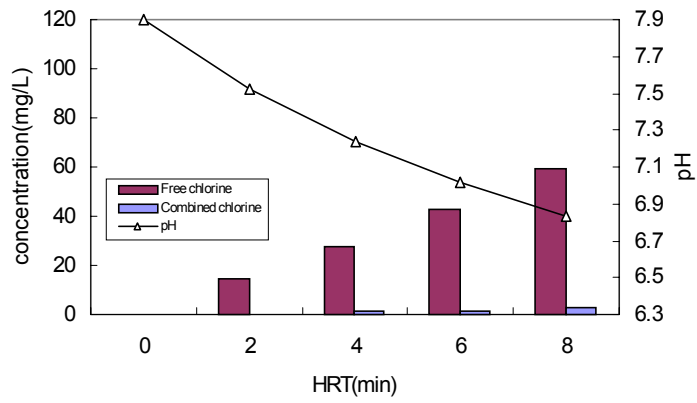
Fig. 6. COD<sub>Mn</sub> removal rate according to current density (Initial COD concentration : 8.2 mg/ℓ).

(a) Current density (35.71 A/m<sup>2</sup>)

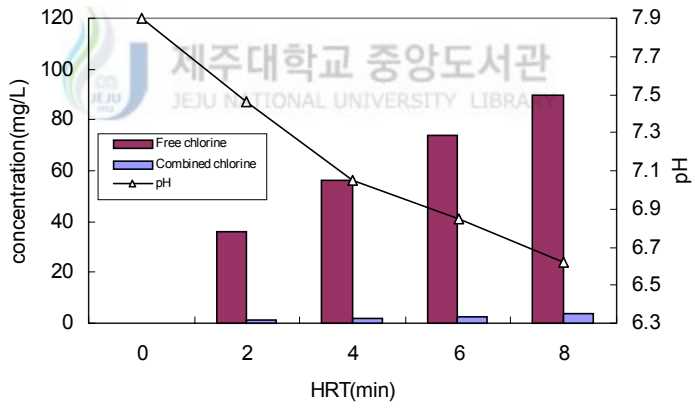
(b) Current density (71.14 A/m<sup>2</sup>)

(c) Current density (89.28 A/m<sup>2</sup>)

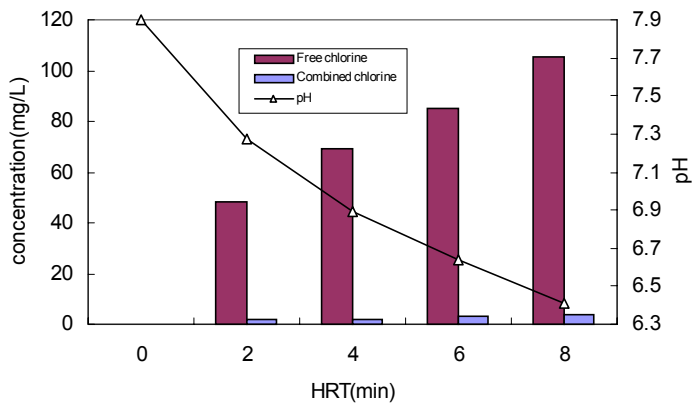
(d) Current density (107.15 A/m<sup>2</sup>)



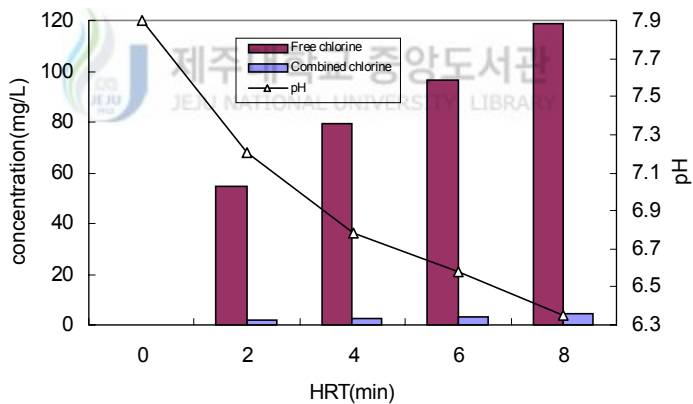
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7. The distribution of residual chloride and pH variation in accordance with the removal rate of COD (electrode gap : 20 mm).

(a) Current density( $35.71 \text{ A/m}^2$ )      (b) Current density( $71.14 \text{ A/m}^2$ )

(c) Current density( $89.28 \text{ A/m}^2$ )      (d) Current density( $107.15 \text{ A/m}^2$ )

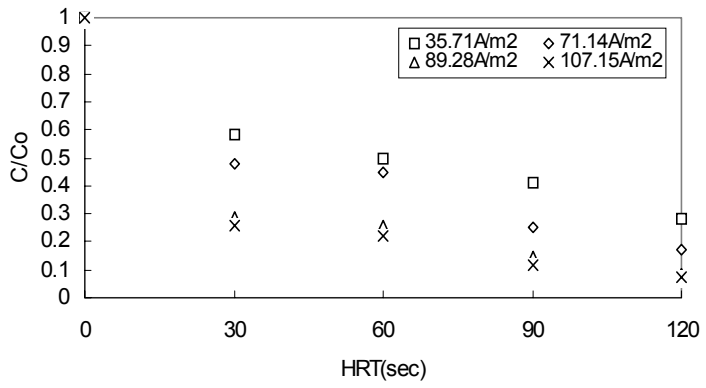
## 2. 암모니아 제거

### 1) 전류밀도에 따른 암모니아 제거

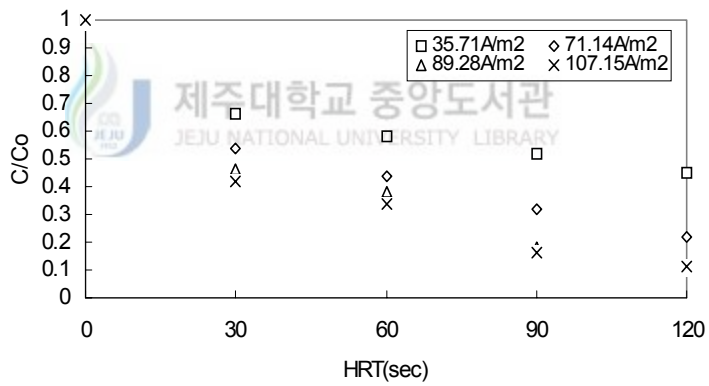
본 실험에서 체류시간 및 전류밀도에 따른 배출수 중의 암모니아 제거효율을 Fig. 8에 나타내었다. 실험결과 일정한 전류밀도에서 체류시간이 증가할수록 암모니아 농도는 감소하였으며, 또한 전류밀도가 증가함에 따라 암모니아 농도가 감소하였다. 암모니아가 제거되는 첫 단계로 식 (32)의 모노클로라민 생성 반응은 HOCl 과  $\text{NH}_3$  에 대하여 2차 반응으로서 식 (39)과 같은 속도식으로 나타낼 수 있는데(Snoeyine와 Jenkins, 1980)전류밀도 및 체류시간이 증가할수록 유리염소의 생성량이 증가하여 암모니아 농도가 감소한다(홍, 2000).

Fig. 8은 일정한 체류시간에서 전류밀도가 증가할수록 암모니아 제거효율이 증가하였으며,  $107.15\text{A/m}^2$ 의 전류밀도에서 체류시간 120 초 동안 92.6 %의 암모니아 제거효율을 나타내었다. 전극간격 20 mm에서 전류밀도에 따라 72.4~92.6 %의 제거율을 보였으며, 40 mm에서는 54.8~89.0 %의 제거율을 보였으며, 60 mm에서는 48.1~83.4 %로 나타났다. 이 결과 암모니아의 제거율은 전류밀도가 높을수록 제거율은 높게 나타났다지만 본 실험조건에서  $89.28\text{ A/m}^2$  전류밀도 이상가면 제거율이 거의 비슷하다. Fig. 8에서도 보듯이 체류시간이 초기부터 30 초까지 암모니아 제거율은 급격히 증가하다가 그 후에는 그 증가폭이 완만하게 나타남을 볼 수 있다.

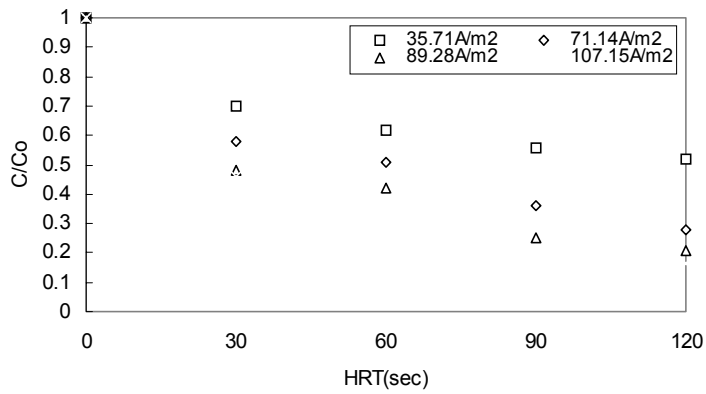




(a)



(b)



(c)

Fig. 8.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal rate according to current density (Initial  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration  $0.5 \text{ mg}/\ell$ ).

(a) Electrode gap (20 mm) (b) Electrode gap (40 mm) (c) Electrode gap (60 mm)

## 2) 전극간격에 따른 암모니아 제거와 잔류염소생성 및 pH변화

전극간격에 따른 암모니아 제거효율은 Fig. 9에 나타내었다.

전류밀도 35.71 A/m<sup>2</sup>에서 전극간격에 따라 48~72 %의 제거율을 보였고, 71.42 A/m<sup>2</sup>에서 전극간격에 따라 72~83 %의 제거율을 보였으며, 89.28 A/m<sup>2</sup>에서 전극간격에 따라 79.4~91.4 %의 제거율을 보였으며, 107.15 A/m<sup>2</sup>에서 전극간격에 따라 83.4~92.6 %의 제거율을 나타냈다.

Andrej(1980)는 전극간격이 좁을수록 처리효율이 증가하고 전압이 낮아져 에너지 소모가 작다고 하였으며, Chiang 등(1995)은 전극간격을 15 mm 와 30 mm로 전기분해 결과 전극간격이 좁을 때 전류효율이 높다고 보고하였으며, 길(2000)은 전극간격을 작게 할수록 전극사이의 전기저항이 낮아져 전기분해에 의한 직·간접산화에 의한 암모니아의 제거가 높아진다고 보고하였다.

Fig. 10은 전극간격이 20 mm이었을 때, 전류밀도 및 체류시간에 따른 배출수 중의 미반응 잔류염소의 농도와 pH변화를 나타내었다. 전류밀도와 체류시간이 증가할수록 미반응 잔류염소의 생성량이 많아지는 것으로 나타났으며, pH의 변화는 체류시간이 증가할수록 pH는 산성화되는 경향을 볼 수 있었다.

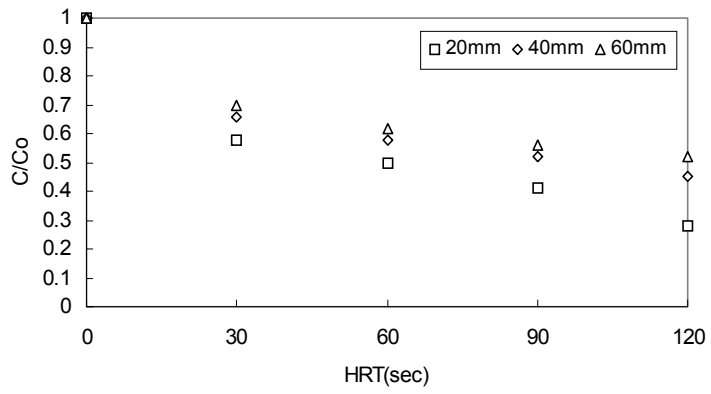
35.71 A/m<sup>2</sup>의 전류밀도에서 30, 60, 90, 120 초 동안의 체류시간 동안 유리잔류염소는 4, 7.8, 15.4, 18.4 ppm으로 증가하였으며, 결합잔류염소는 0, 0, 0.12, 0.9 ppm, pH의 변화는 7.9, 7.75, 7.64, 7.5로 나타났으며, 107.15 A/m<sup>2</sup>의 30, 60, 90, 120 초 동안의 체류시간동안 유리잔류염소는 21.6, 47.2, 69.0, 82.5 ppm으로 증가하였으며, 결합잔류염소는 0.1, 0.45, 0.72, 2.5 ppm으로 증가하였으며, pH의 변화는 7.9, 7.48, 7.37, 7.24, 7.13으로 나타냈다.

Fig. 9와 Fig. 10에서의 전극간격 20 mm일 때 각 전류밀도에 따른 암모니아 제거효율과 잔류염소 생성 및 pH변화를 비교 검토해보면 우선 낮은 전류밀도에서는 유리염소의 생성속도가 낮아 암모니아와 반응하는 잔류염소가 적어 상대적으로 암모니아 제거효율도 적어졌으며, 또한 pH변화도 적었다. 높은 전류밀도에서는 유리염소 생성속도가 증가하여 암모니아와 반응하는 잔류염소가 많아 제거효율은 증가하였으나, 소비되는 양에 비해 많은 양의 잔류염소가 생성되어 수중에는 잔류염소가 증가하게 된다. 또한 pH가 저하하는 이유는 식 (30)에서 보는 바와 같이 전기분해과정 중 생성되

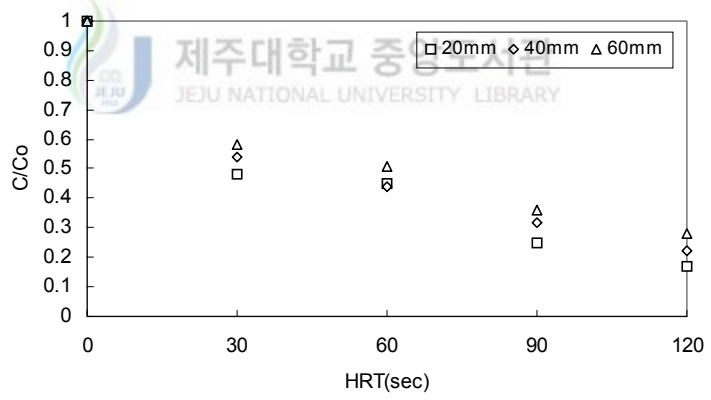
는 염소가스가 유리염소로 전환될 때  $H^+$ 의 생성으로 인하여 pH가 낮아지며, 둘째 유리염소가 암모니아와 반응하여 식 (33), (35), (36), (37)과 같이 최종생성물로  $H^+$ 가 생성되기 때문이라고 보고하였다(홍, 2000). 또한 식 (2)와 같이 최종산물로  $CO_2$ 가 발생하므로 pH는 저하하는 현상을 알 수 있었다.

그러므로 암모니아 제거효율이 높을수록 잔류염소생성은 서로 비례하는 관계를 나타내어 암모니아 제거효율이 높을수록 잔류염소의 농도가 증가하며, pH는 저하하는 현상을 알 수 있었으며, 전기분해의 암모니아의 제거효율은 pH와 밀접한 관계가 있다고 판단된다. 따라서 암모니아 제거효율을 최대화시키고 미반응 잔류염소를 최소화할 수 있는 연구가 이루어져야 할 것이다.

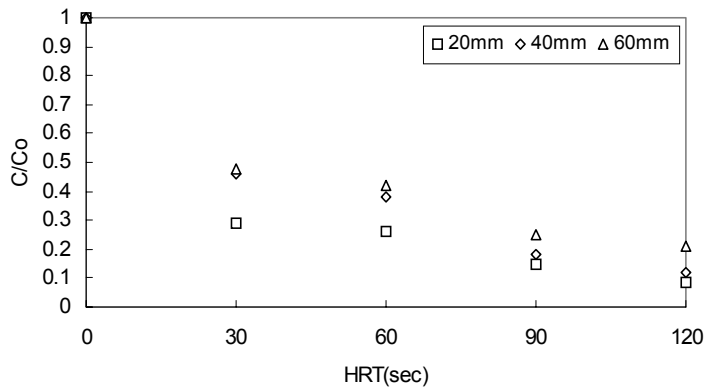




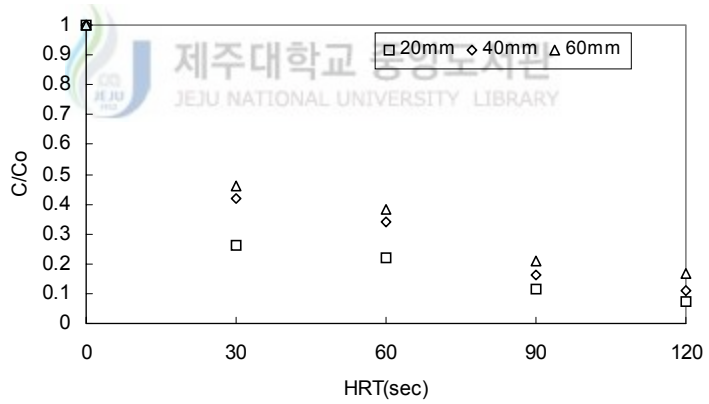
(a)



(b)



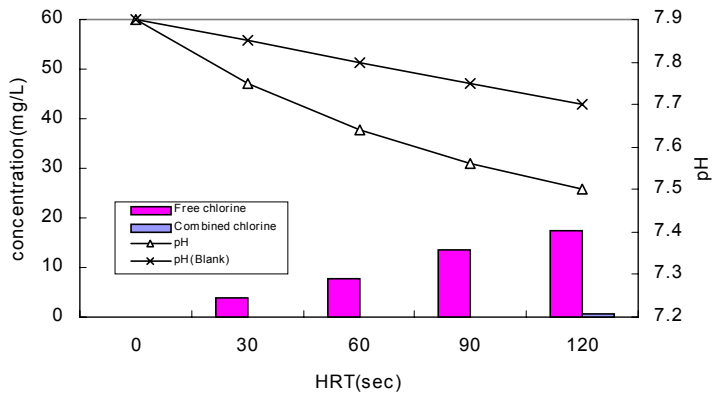
(c)



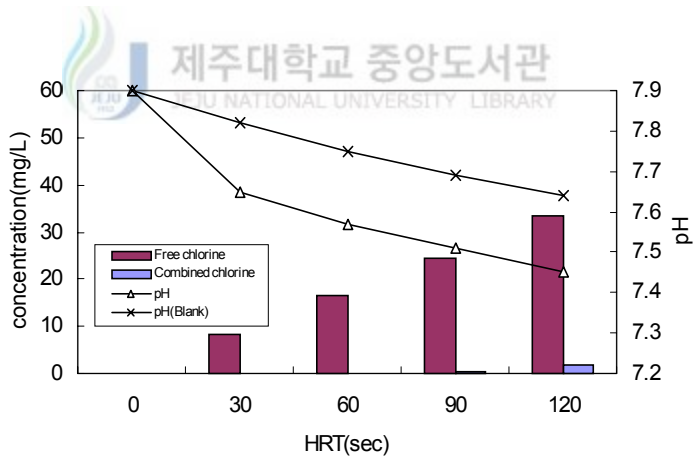
(d)

Fig. 9.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal rate according to electrode gap (Initial  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration  $0.5\text{mg}/\ell$ ).

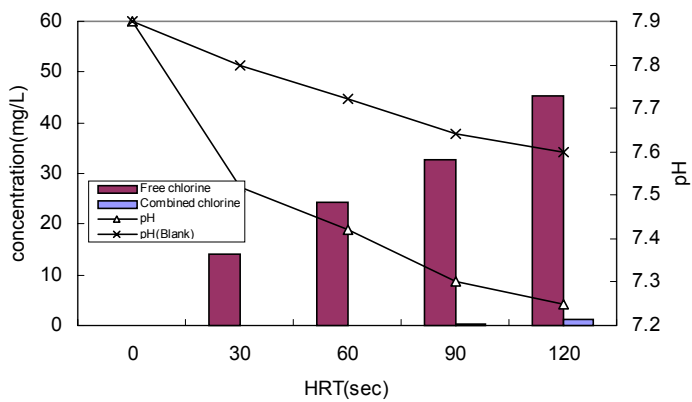
- (a) Current density ( $35.71\text{ A}/\text{m}^2$ )      (b) Current density ( $71.14\text{ A}/\text{m}^2$ )  
 (c) Current density ( $89.28\text{ A}/\text{m}^2$ )      (d) Current density ( $107.15\text{ A}/\text{m}^2$ )



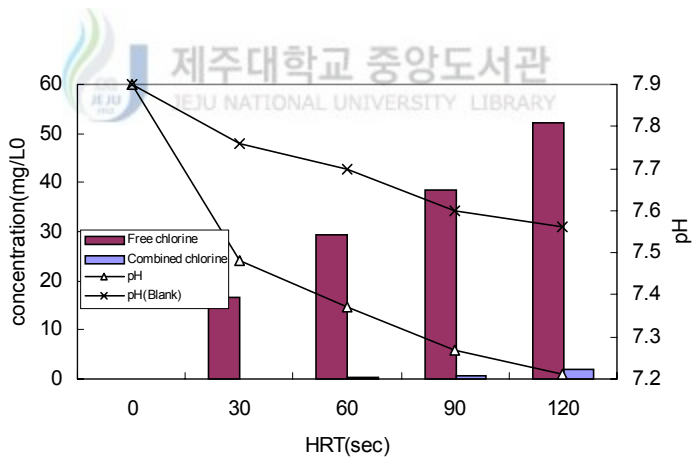
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. The distribution of residual chloride and pH variation in accordance with the removal rate of ammonia (electrode gap : 20 mm).

- (a) Current density (35.71 A/m<sup>2</sup>)      (b) Current density (71.14 A/m<sup>2</sup>)  
 (c) Current density (89.28 A/m<sup>2</sup>)      (d) Current density (107.15 A/m<sup>2</sup>)



### 3. 전기분해에 의한 살균 특성

고밀도 양식장에서의 효율적인 어류 생산력을 유지하기 위해서는 세균에 의한 어류의 집단폐사 문제를 해결해야 하며, 현재 생물학적 처리인 경우 살균을 목적으로 오존장치등 살균장치를 필요로 한다.

본 실험에서는 전기분해에 의한 살균력이 어느 정도인가 파악하기 위해 대장균군수 실험을 하였다. 전기분해에 의한 살균작용은 크게 전극에 가해지는 전류에 의한 것과 전기분해에 의해 생성된 차아염소산 및 클로라민에 의한 것이다.

Table 7은 본 실험에서 사용된 전기분해에서의 대장균군수에 대한 살균력을 나타내었다.

차아염소산의 경우 높은 소독능을 가지고 있다고 알려져 있다. 반응 전 시료의 대장균수는 평균 50 MPN/100 ml 범위로 조사되었다. 초기 대장균수 시료를 전류밀도를 35.71~107.15 A/m<sup>2</sup>, 전극간격 20 mm, HRT 30~120 초에서 30 초 단위로 변화시키면서 전기분해한 결과 배출수 중의 대장균군수는 검출되지 않았다. 그러므로 전기분해에 따른 살균특성이 높은 것으로 사료된다.

전기분해에 의한 배출수중의 대장균군수는 EPA의 권장치 14MPN/100 ml의 이하로서 전류밀도가 35.71 A/m<sup>2</sup>의 적은 전류에서도 높은 대장균 살균력을 나타냄을 알 수 있었으며, 따라서 양식장배출수 처리에 전기분해를 사용할 경우 유기물질 및 암모니아 제거와 동시에 살균력에서도 뛰어난 효과를 볼 수 있을것으로 판단된다.

Table 7. Disinfection efficiency of Coliform. according to electrolysis reaction (Electrode gap : 20mm, Initial Coli.: 50MPN/100ml )

Current density(A/m <sup>2</sup> )	HRT(sec)			
	30	60	90	120
35.71	ND	ND	ND	ND
71.14	ND	ND	ND	ND
89.28	ND	ND	ND	ND
107.15	ND	ND	ND	ND

## V. 결론

양식장 배출수의 처리를 위하여 전기분해 법을 이용하였다. 전기분해 처리 시 주 영향인자인 체류시간, 전류밀도, 전극간격에 따른 처리효율을 실험한 유기물질 및 암모니아의 제거특성은 다음과 같다.

1. 극판 간격과 체류시간을 일정하게 유지하면서 전류의 밀도를 조절한 결과 전류의 밀도가  $107.15 \text{ A/m}^2$ 일 경우에 가장 양호한 결과를 얻을 수 있었지만,  $89.28 \text{ A/m}^2$ 인 경우와 비교할 때 제거율이 그다지 차이가 없으므로 본 실험에서 최적 전류밀도는  $89.28 \text{ A/m}^2$ 로 판단된다.

2. 전류밀도, 극판간격을 일정하게 한 뒤 유기물질과 암모니아의 제거율은 체류시간이 길면 길수록 배출수의 제거효율은 향상되었지만, 체류시간을 너무 길게하면 처리할 수량이 감소하여 비경제적이므로 적절한 체류시간을 선택하는 것이 바람직하다.

3. 유기물질과 암모니아를 동시에 전기분해를 할 경우, 차아염소산 등의 중간산화물이 암모니아를 산화하는데 우선적으로 작용하여 유기물질의 제거율은 낮아지고, 암모니아가 거의 제거된 후 유기물질은 제거가 되므로 암모니아는 유기물질을 발생시키는 원인물질로서 우선 제거가 필요하다고 판단된다.

4. 전기분해에 의한 양식장 배출수의 살균특성은 전극간격이  $20 \text{ mm}$ 일 때 전류밀도를 조절한 결과  $35.71 \text{ A/m}^2$ 인 적은 밀도에서도 검출되지 않았다.

5. 전기분해에 의한 배출수를 처리할 때 pH의 변화를 보면 유기물질과 암모니아가 제거되면서 pH는 산성화되는 경향을 볼 수 있었는데, 이것은 pH가 저하됨으로 인해 암모니아와 유리염소의 반응속도가 떨어져 유기물질과 암모니아 제거효율 곡선이 완만해지는 것으로 판단된다.

## VI. 참고문헌

- Alabaster, J. S and R. Lloyd, 1982. Water quality criteria for freshwater fish. 2nd Ed., Food and Agriculture Organization of the United Nations, Butter Worth Scientific, 143-150
- Andrzej Biwyk(1980), Electrocoagulation of Biologically Treated Sewage, 35th Industrial Waste Conference Proceeding, 541-549
- Andre Savall(1995), Electrochememical Treatment of Industrial Organic Effluent, *Chimia*, 49, 23-27
- Bringmann J, Ebert K, Galla U. and Schmider H.(1995), Electrochememical Mediators for Total Oxidation of Chlorated Hydrocarbons : Formation Kinetics of Ag(II), Co(III) and Ce(IV), *Journal of Applied Electro-chememical*, 25, 846-851
- Calvin P. C. Poon(1973), Electrochememical Process for Sewage Treatment, 28th Industrial Waste Conference Proceeding, 8, 281-292
- Ching Li-Choung, Chang Jun-En and Wen Ten-Chin(1995), Indirect Oxidation Effect in Electrochememical Oxidation Treatment of Landfill Leachate, *Water Research*, 29(2) 671-678
- Czarmetzki L. R ., Janssem L. J. J.(1992), Formation of Hydrochlorite, Chlorate and Oxygen during NaCl Electrolysis from Alkaline Solution at an  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  Anode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 315-324
- Groteriud O. and Smoczynski L.(1986), Phosphorus Removal from Water by Means of Electrolysis, *Water Reswarch*, 20(3), 667-669
- Hammer L. and Wranglen G(1964), Cathodic and Anodic Efficiency Losses in Chlorate Electrolysis, Cathodic and Anodic Efficiency Losses in Chlorate Electrolysis, *Electrochimica Acta*, 9, 1-16
- Israilides, C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. and Karouni G 1997, Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of an Electrolysis System,

- Bioresource Technology, 61, 163-170
- Kirk D. W., Sharifian H., Foulkers F. R.(1985), Anodic Oxidation of Aniline for Waste Water Treatment, Journal of Applied Electrochemistry 15, 285-292
- Kelsall G. H.(1984), Hypochlorite Electro-generation. I . A Parametric Study of a Paralled Plate Electrode Cell, Journal of Applied Electrochemistry. 14, 177-186
- Krstajic N, Nakic V. 와 Spasojevic M(1987), Hyphochlorite Production I . A Parallel Plate Electrode Cell, Journal of Applied Electrochemistry. 14, 177-186
- Lidia Szpyrkowicz, Jereni Naumczyk 와 Francesco Zillo-Grand(1995), Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater Using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir Electrodes, Water Research, 29(29) 517-524
- Mariccic Ljiljana 와 Frank B. Leitz(1978), Electrochememistry and Electro-oxidation of Ammonia in Wastewater Journal of Applied Electrochemistry , 8. 335-345
- Mendia L, 1982, Electrochememical Process for Wastewater Treatment, Water Science and Technology, 14 331-344
- Morris, J. C., W. Burden, 1950. The formation of monochloramine and dichloramine in water chlorination. 117th meeting, J. Am. Chem. Soc., Detroit, Michigan
- Sedlak R. 1991, Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater, Lewis
- Tsai C. T.,Lin 외2人, 1997, Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills, Water Research, 31(12), 3073-3081
- 곽순열, 1997, 전기분해에 의한 양어장 순환수의 처리, 부경대학교 석사학위논문
- 길대수, 2000, 전기분해 및 생물학적 처리공정을 이용한 폐기물 매립장 침출수 처리, 부경대학교 박사학위 논문
- 김성호외 3인, 하수처리를 위한 전기화학 반응의 적용: 최적처리조건의 결정, 대한환경공학회지 pp : 1307-1313

- 김세진, 1996, 전기분해에 의한 염색폐수탈색공정의 처리효율과 속도론 특성,  
단국대학교 박사학위 논문.
- 김승도의 3인, 1997, 오수 COD 제거를 위한 전기분해장치의 최적 pH에 대한 연구  
한국수질보전학회 추계학술발표회 논문초록집 pp : 77-80
- 김정숙, 1995, 생물막공법을 이용한 양어장 수처리에 관한 연구. 부경대학교  
박사학위논문
- 박상원, 김성국, 1998, 전기분해를 이용한 산업폐수처리에 관한 연구, 환경과학회지,  
3(1), pp. 131-142
- 북제주군, 1998, 행원지구 육상양식단지 조성사업, pp : 183
- 윤철중 등, 1999, 전기화학적 방법에 의한 양식장 용수 중의 암모니아 제거,  
한국환경과학회지, pp 1171-1177
- 이병인, 1995, 도시폐기물 매립지 침출수의 적정 처리에 관한 연구,  
한국환경과학회지, 4(3)269-276
- 이병헌, 1999, 순환여과식 양식장의 생물여과, 건축설비 제2권  
이용화와 김평중, 전기분해를 이용한 오염퇴적물 처리, 국립수산진흥원
- 이상엽, 이형기, 1998, 전기응집공정을 이용한 침출수 처리효율에 관한 연구,  
현대건설 기술연구소, '97 기술논문요약집, 5 277-283
- 이태영, 1992, 고분자 함유폐수의 무격막 전해처리, 동아대학교 박사학위 논문
- 이현모, 1993, 폭기식 잠수여상을 이용한 고밀도 양식장의 순환수 처리. Bull Korean  
Fish. Soc. 26(5). 502-509
- 임용승, 1993, 회전원판법을 이용한 저농도 어류양식 순환수의 처리시스템 개발.  
동신대학교 대학원 박사학위논문.
- 임재호, 1987, 연속식 전해부상법에 의한 염색폐수의 처리효과에 관한 연구,  
연세대학교 석사 학위 논문.
- 윤철중, 1999 전기화학적 방법에 의한 양식장 용수 중의 암모니아 제거,  
한국환경공학회지, No. 6. pp1171-1177
- 장향동, 1990, 전기화학 이론과 그 응용, 동명사, 522-523
- 정경훈 등, 2000, 알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거, 한국환경과학회지, 9(1), pp.  
95-99

정종식의 2人, 1997, 튜브형 전기응집 장치에 의한 중금속과 난분해성 유기물의 제거,  
대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문초록집, 420-432  
전종남, 1997, 전기분해에 의한 크롬과 시안 혼합폐수처리, 단국대학교 박사학위논문  
최석순외 5人(1998), 기초폐수처리, 동화기술  
황규대, 김복현, 1994, 활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용한 탈인에 관한 연  
구, J.KSWQ Dec. pp. 412-420  
日本工業用水協會, 1977



## 감사의 글

본 논문이 완성되기까지 따듯한 조언과 아낌없는 충고로 부족함이 많은 저를 끊임없는 사랑으로 지도해 주신 이용두 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 심사를 위하여 많은 조언과 면밀하게 검토를 아끼지 않으신 허목 교수님, 조은일 교수님과 학부과정에서부터 지금까지 언제나 자상한 가르침을 주신 오윤근 교수님, 허철구 교수님, 감상규 교수님, 이기호 교수님께 진심으로 감사를 드립니다.

논문을 쓰는 과정에서 실험의 빈번한 실패에도 불구하고 석사과정 2년 동안 논문이 완성되기까지 꾸준히 격려해주신 류성필 선생님, 김창영 선생님, 한지용 선생님, 문상희 선생님, 강봉래 선생님, 박용이 선생님, 고병철 선생님, 김현희 선생님, 김병현 선생님들께 존경과 감사를 드립니다. 항상 말동무가 되어주었던 강기봉, 현승규, 김효정, 오경미, 김현정 학형들과 함께 생활한 시간들은 많은 위로와 격려가 되었습니다. 석사과정동안 같이 동고동락 했던 대학원 학형들에게도 고마운 마음을 전합니다.

본 논문 실험을 도와주었던 신우석, 좌원홍, 한승훈, 문종훈 후배들에게도 감사한 마음을 전합니다. 그 외 논문이 완성되기까지 직·간접으로 도움이 되어준 모든 분께 감사를 드립니다. 대학원 원우회 활동을 하면서 같이 동고동락한 강마야, 한충훈, 고광희, 부석현, 이창수, 곽자영, 장공만, 고준철 등 대학원 원우회 집행부 여러분들과 김한림 대학원장님, 김정희 실장님, 현기석 선생님 이하 여러분들께 고마움을 전합니다.

학업에 전념할 수 있도록 항상 이해해주었던 10년지기 친구들인 강문석, 박경범, 김지훈, 오상훈, 한지용, 한정택, 이상국, 현상일, 현문갑, 서호성, 홍성권, 김유빈, 고석환, 김수현, 신우철, 고경학, 김지만, 안동철, 한정훈, 강훈석, 김근남, 변성훈, 김동후, 현문식, 김민철, 한종현, 고영호, 장원민, 김지홍, 김형택 에게도 감사를 전합니다.

그리고 논문에 전념할 수 있도록 항상 이해해 주신 이상백 사감장님, 김문주 과장님, 진찬경 선생님, 양순정 선생님, 정희섭 사감, 천세권 사감 들께 고마움을 전합니다.

끝으로 조카 지현이, 형님과 형수님 내외분의 관심과 사랑에 감사드리며, 지금까지 정성으로 부족한 저를 말없이 인내하며 끊임없이 격려해주시며, 지식의 석사학위 논문을 가장 자랑스러워하실 부모님께 이 논문을 바칩니다.

