

## 전기분해법에 의한 해수내의 암모니아성 질소 제거

이병헌 · 이제근 · 길대수 · 박순열\*

부경대학교 환경공학과, \*부산광역시 장림하수처리장

## Ammonia-nitrogen Removal in Sea Water by Using Electrolysis

Byung-hun Lee, Jea-Keun Lee, Dae-soo Gil and Sun-yul Kawk\*

Dept. of Environmental Engineering Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

\*Pusan Janglim Sewage Treatment Plant

Biological ammonia removal systems have been used conventionally for the seawater fish farming. But this process requires long hydraulic retention times and large area. Also it has a trouble of  $\text{NO}_3^-$ -N accumulation in the system. Therefore, this study was conducted to find out the feasibility of effective nitrogen removal efficiency in the sea water fish farming system by electrolysis. As the result, electrolysis system showed a good ammonia and nitrate nitrogen removal and *E. coli* sterilization efficiencies. Because of the high salinities in the seawater for electron transfer, electrolysis is an effective water treatment process for seawater fish farming.

The relation among ammonia removal efficiency, hydraulic retention time (HRT) and electric wattage (watt) with 10 mm electrode distance is as follow :

$$\log[\text{NH}_4^+-\text{N}(\%)] = 0.43\log(\text{HRT}(\text{sec}) \times \text{Watt}) + 0.88 (r = 0.950)$$

And the relation between ammonia removal efficiency and residual chlorine concentration in the seawater is as follow :

$$\text{NH}_4^+-\text{N}(\%) = 48 \cdot \log[\text{Residual chlorine}(\text{mg/L})] + 28 (r = 0.892)$$

Key words : Electrolysis system,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  and *E. coli* removal, Residual chlorine

### 서 론

해산어 양식장의 수처리 목적은 해산어 육상 양식장의 유입수 살균, 즉 병원성 세균을 제거하여 어병을 방지하고, 유입수의 암모니아성 질소를 제거하여 해산어 사육에 적합한 사육수를 공급하며, 또한 양식장내 미접취 사료와 어류가 배설하는 각종 유기물을 포함한 유출수를 바다에 방류하기 전에 제거하여 해양 오염을 방지하기 위함이다. 양식장의 유입, 유출수의 처리 방법으로 여러 가지 공법이 적용되고 있다. 입자상 오염 물질의 제거는 여과, 침전 등의 물리적 방법을

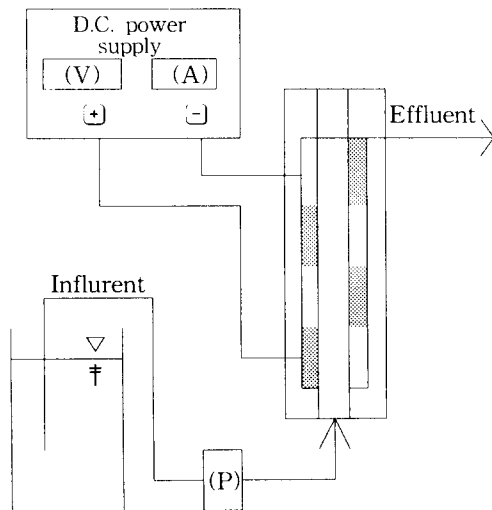
이용하며 유기물질, 암모니아, 아질산등과 같은 용존성 물질은 일반적으로 생물학적 방법을 사용하고 있다. 생물학적 처리의 경우 운전 비용이 저렴한 장점이 있는 반면, 암모니아의 생물학적 질산화에 의해 질산성 질소가 생성되어 이를 제거하기 위한 탈질 공정이 필요하다. 암모니아, 유기물질, 병원성 세균의 제거 등을 위한 물리·화학적인 방법으로는 이온교환, 활성탄 여과, 오존 또는 UV에 의한 살균 방법 등이 있다. 그런데 이러한 방법들은 각각의 처리 목적에 대하여 세부 단위 공정을 필요로 하며 운전의 어려움이 있다. 전기분해의 경우 짧은 처리 시간에 유기물 제거와

동시에 살균 등에 안정적인 효과가 있다. 따라서 전기분해공법을 해산어 양식장의 수처리에 적용할 경우 전기분해에 필요한 전리액이 풍부하므로 살균 효과, 유기물 제거 효과, 암모니아 제거 효과 등이 뛰어나며 처리시간이 짧아 처리장치의 규모를 감소시킬 수 있는 장점 등이 있다. 본 연구에서는 전기분해공정을 해산어 양식장의 수처리에 적용하기 위하여 암모니아 및 대장균 등의 항목에 대하여 처리효율을 조사하였고, 또한 전류의 세기, 전해 반응 시간, 극판 간격 등의 최적 운전 조건을 도출하였다.

### 재료 및 방법

#### 1. 실험장치

해산어 양식장의 수처리를 위한 전기분해 장치는 아크릴로 제작하여 cylindrical plane parallel 구조로 용액 흐름 방향의 수직으로 전류가 흐른다. 유입 펌프는 coleparmer 펌프를 사용



(V) : Voltage regulator, (A) : Amperemeter, (P) : Pump, Electrode ▨ : Ir/Ti, □ : Ti

Fig. 1. Schematic diagram of electrolysis cell of seawater for fish farming.

하였으며 각 파이프는 PVC나 내화성이 좋은 합성고무를 사용하였다. 전극판 사이에 고무 팩킹을 설치하여 전극 간격을 조절하였다. 전극판은 티타늄(Ti) 원판을 양극판(anode)으로 사용하고, 음극판(cathod)은 티타늄판에 이리듐(Ir)을 산화물로 코팅하였다. 양극과 음극판은 가로와 세로 길이가 각각 25.0, 10.0 cm이며 전체 반응조의 용적은 극판간격 10 mm 일 때 (0.012 m<sup>3</sup>)이며, 극판간격 20 mm 일 때 (0.024 m<sup>3</sup>)이다. 전원의 공급은 30 volt, 10 A 용량의 적류 전원 공급 장치를 연결하여 전기를 주입하였다. Fig. 1에 전기 분해 실험 장치는 나타내었다.

#### 2. 운전조건 및 분석방법

해수를 이용한 전기 분해는 극판 간격 10 mm와 20 mm에서 전류(I)와 전압(V)의 곱으로 계산된 전력과 반응 시간을 각각 변화시켰다. 본 연구의 운전 조건은 Table 1에 나타내었다. 운전 조건별 유입수와 전해 반응 후의 유출수의 수질 분석은 암모니아성 질소, 대장균 그리고 잔류염소를 측정하였다. 분석 방법은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Operating conditions of electrolysis of seawater for fish farming

Electrode gap	Watt (W)	HRT (sec)
10 mm	1.0	2, 5, 15, 30
	3.5	2, 5, 15, 30
	11.2	2, 5, 15, 30
	30.0	2, 5, 15, 30
20 mm	2.5	4, 10, 15, 30
	7.0	4, 10, 15, 30
	30.0	4, 10, 15, 30
	160.0	4, 10, 15, 30

Table 2. Analytical methods used for electrolysis of seawater for fish farming

Unit	Analytical method
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Ammonia-selective electrode method
<i>E. Coli</i>	Most Probable Number (MPN)
Residual Choline	Colorimetric analysis

전기 분해에 이용된 해수는 부산 광안리의 횃집에서 나오는 해수를 사용하였으며, 이 물의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 평균 농도는 2.85 mg/L였으며 대장균의 수는 250/100 mL였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 암모니아성 질소 제거

질소와 인은 보통 생물학적 처리 방법을 이용하지만 Hemphill and Rogers (1973)의 연구에 의하면 전해 처리에 의해서도 효과적으로 제거할 수 있다고 보고한 바 있다. 본 실험에 사용한 광안리 횃집에서 배출되는 해수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 평균 2.85 mg/l로 측정되었다. 전력과 반응 시간에 따른 암모니아 제거율은 Fig. 2에 반응 시간과 전력과의 곱에 따른 암모니아성 질소의 농도를 극판 간격별로 구분하여 나타내었다. 암모니아의 제거 효율은 반응 시간과 전력에 비례하였다.

극판 간격 10 mm, 전력 1.0~30.0 Watt, 반응 시간 2~30 sec에서 전해 처리할 경우에 나타난 유출수의 암모니아는 전력의 세기와 수리학적 체류 시간에 따라 낮게 나타났다. 전력과 체류 시간의 곱이 50 이하에서 50% 이하의 암모니아가 제거되었으나, 100 이상에서는 약 95% 이상, 그리고 200 이상에서는 100%에 이르는 제거율을 보였다. 따라서 유입 원수의 암모니아를 95% 이상 제거하려면 전력과 체류시간의 곱이 100 이상 되도록 유지하여야 한다. 극판간격 10 mm일 경우 암모니아의 제거율과 반응 시간과 전력의 곱의 관계식은 아래와 같다.

$$\log[\text{NH}_4^+\text{-N}(\%)] = 0.43 \cdot \log(\text{HRT}(\text{sec}) \times \text{Watt}) + 0.88 (r = 0.950)$$

극판간격 20 mm 일 때 2.5~160 W의 각 전력에서 체류 시간은 4~30 sec로 운전하였다. 암모니아의 제거율은 극판간격 10 mm 일 때 보다 2배의 체류 시간이 요구 되었으며 같은 체류 시간일 때에는 5배 이상의 전력이 요구되었다.

반응 시간과 전력의 곱이 100 일 때 10% 정도로 암모니아의 제거율이 낮게 나타났으며, 95% 이

상의 제거율을 얻기 위한 반응 시간과 전력의 곱은 10 mm의 극판간격의 10 배인 1000 정도가 요구된다. 극판간격 20 mm일 경우 암모니아의 제거율과 반응 시간과 전력의 곱의 관계식은 아래와 같다.

$$\log[\text{NH}_4^+\text{-N}(\%)] = 0.56 \cdot \log(\text{HRT}(\text{sec}) \times \text{Watt}) + 0.10 (r = 0.921)$$

### 2. 잔류염소의 영향

전해처리에 의한 잔류염소의 생성은 암모니아 제거와 밀접한 관계를 가지고 있으며, Calvin (1973)는 암모니아의 전해처리는 생성된 염소에 의한 간접산화가 주된 요소라고 하였다. 극판간격 10 mm 일 때 30 W의 전력에서 나타난 잔류염소의 농도는 반응시간 30초 동안 50.0 mg/L이었으며 15초에서 25.0 mg/L, 2초와 5초의 체류시간에서 나타난 잔류염소는 3.0 mg/L로 나타났다. 또한 전력 11.2 W 에서의 경우 체류 시간 2, 5, 15, 30초에서 나타난 농도는 각각 1.5, 2.5, 5.0, 20.0 mg/L로 나타났다. 이 보다 더 낮은 3.5 W의 전력에서 나타난 잔류염소의 농도는 2초에서 30초까지의 체류시간에서 0.7 mg/L에서 4.0 mg/L로 점점 높게 나타났다. 1.0 W에서 전해처리한 잔류염소의 농도는 체류시간 15초와 30초에서 1.5 mg/L로 나타났으며 2초와 5초에서는 잔류염소는 측정되지 않았다. 극판간격 10 mm로 실험한 결과 잔류염소를 50.0 mg/L를 얻기 위해서는 30초 동안 160 Watt의 전력이 필요하였다. 이 전력은 극판간격이 10 mm에서 소요된 전력보다 5배 이상 소요되었다. 또한 30 Watt에서 30초동안 생성된 잔류염소는 15 mg/L인데 비해 20 mm의 극판간격으로 전해처리하였을 경우 50 mg/L가 생성되어 3배 이상의 잔류염소가 생성됨을 알 수 있다. 극판간격 20 mm 일 때의 경우 10 mm 때와 같은 양의 잔류염소를 얻기 위해서는 보다 높은 전력과 긴 체류시간이 요구됨을 알 수 있다.

본 연구에서는 전력과 반응 시간의 곱에 따른 잔류염소의 생성은 Fig. 3에 나타내었다. 250/100

mL의 대장균은 본 실험의 모든 조건에서 제거되었으며 암모니아의 제거율은 잔류염소의 생성에 따라 증가하는 것으로 나타났으며 제거율과 잔류염소와의 관계는 극관간격에 상관없이 다음과 같다.

$$\text{NH}_4^+\text{-N}(\%) = 48 \cdot \log[\text{Residual chlorine (mg/L)}] + 28 (r=0.892)$$

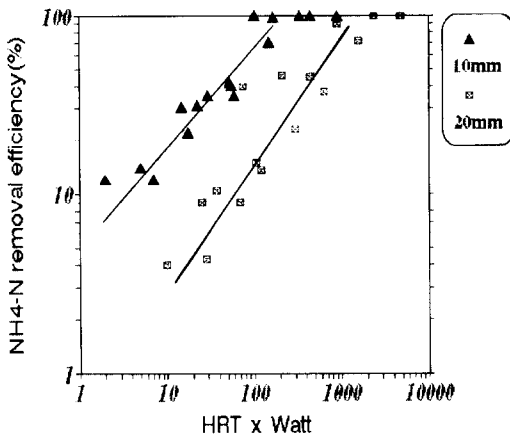


Fig. 2. Relation between hydraulic retention time (HRT) and electric wattage (Watt) for  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal efficiency in the electrolysed seawater.

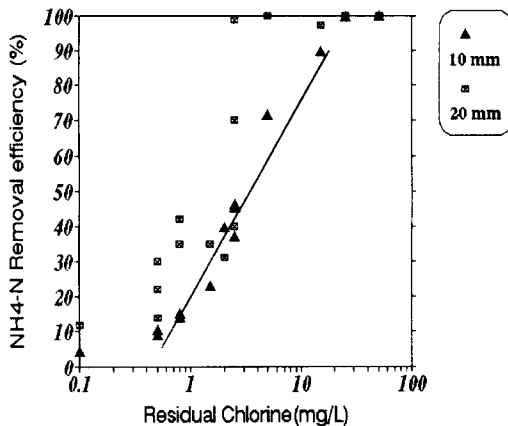


Fig. 3. Relation between residual chlorine and  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal efficiency in the electrolysed seawater.

## 요 약

전기분해를 이용한 해수의 암모니아성 질소 및 대장균 제거에 효과적이었다. 암모니아의 제거효율은 전류의 세기가 클수록, 반응 시간이 길수록, 극관간격이 좁을수록 증가하였다.

해수내 250/100 mL의 대장균은 모든 실험 조건에서 검출되지 않아, 살균 목적으로 전기분해가 매우 효과적이었다.

암모니아의 제거 효율은 잔류 염소의 농도에 따라 증가하였다. 암모니아의 제거 효율과 잔류 염소와의 관계는 다음과 같다.

$$\text{NH}_4^+\text{-N}(\%) = 48 \cdot \log[\text{Residual chlorine (mg/L)}] + 28 (r=0.892)$$

## 사 사

본 연구는 한국과학재단 현지 Lab 연구비(97k5-1506-00-04-1) 지원에 의해 이루어졌기에 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- 김정숙, 1995. 생물막공법을 이용한 양어장 수처리에 관한 연구. 부경대학교 박사학위논문.
- 강준원, 1993. 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리공정의 Kinetic에 관한 연구(I), 대한환경공학회지, 15(2) : 501-510.
- 장향동, 1995. 전기화학이론 및 그 응용, 동명사.
- Calvin P. C. Poon, 1973. Electrochemical process for sewage treatment, 28th Purdue Univ. Industrial Waste Conference Proceedings pp. 281-291.
- Hemphill, L. and R. Rogers, 1973. Electrochemical degradation of domestic wastewater, 28th Purdue Univ. Industrial Waste Conference Proceedings. pp. 214-223.