

양어용수 재이용을 위한 전 산화처리의 효과

임재림 · 신항식

한국과학기술원 토목공학과

(1999년 8월 12일 접수, 1999년 10월 2일 채택)

Effects of Pre-Oxidation for Recirculation of Aquaculture Wastewater

Jae-Lim Lim · Hang-Sik Shin

Department of Civil Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

ABSTRACT

Ozonation and advanced oxidation(H_2O_2/O_3) process were investigated under various experimental conditions to improve the efficiency of biological filter used for the treatment of recycled wastewater from aquaculture. Ammonia removal followed the first-order reaction whose reaction rate constant(k) was $2.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ in ozonation. The ammonia removal rate increased according as the bicarbonate alkalinity is increased. About 46% NH_3 was oxidized by ozone at 200 mg/L as $CaCO_3$. When alkalinity existed in wastewater, ammonia removal rate by advanced oxidation was very low due to the inhibition effect of bicarbonate. However, when initial pH was adjusted to about 8.2 by 0.1 N KOH, ammonia removal rate was improved higher than that by ozonation. Especially, ammonia removal rate was the highest at H_2O_2/O_3 of 0.25 and about 90% of ammonia was removed in 30 min at this ratio as pH was maintained over 9. In the case of wastewater containing ammonia and organic constituents, ammonia removal efficiency by both ozonation and advanced oxidation decreased seriously because organic constituents consumed the oxidant faster than ammonia. In addition the optimal H_2O_2/O_3 ratio was changed. Like ammonia removal, DOC(dissolved organic carbon) increased for first 10 min and then decreased slowly because the particulate organic constituents were oxidized rapidly and then produce DOC. Even when the ammonia concentration by twice, oxidation of DOC was not retarded.

Key Words : Aquaculture, Recirculation, Ozonation, Advanced Oxidation, Ammonia, Biological Filter, pH

요약문

양어용수 재순환을 위한 생물여과상의 처리효율을 향상시키기 위하여 전처리로서 오존처리와 고급산화(H_2O_2/O_3)처리가 다양한 조건하에서 시도되었다. 오존처리시 암모니아는 일차속도반응식으로 제거되었으며, 중탄산염 알칼리도가 증가할수록 제거효율이 향상되어 200 mg/L as $CaCO_3$ 에서 약 46%가 제거되었다. 고급산화법(H_2O_2/O_3)을 적용시 알칼리도를 포함한 폐수의 경우 중탄산염의 저해작용으로 암모니아 제거율이 저조하였으나 0.1 N KOH로 초기 pH를 약 8.2로 맞추어 실험한 결과 암모니아 제거율이 오존처리시보다 향상되었다. 특히, $H_2O_2/O_3=0.25$ 조건하에서 가장 높은 암모니아 제거율을 나타내었으며, pH가 9 이상일 때 반응시간 30분동안 약 90%의 암모니아가 제거되었다. 그러나 유기물과 암모니아가 공존시 오존처리와 고급산화처리 모두 유기물과 산화제와의 빠른 반응으로 인하여 암모니아 제거율이 크게 저하되었으며, 최적 H_2O_2/O_3 비도 변하였다. 암모니아 제거와 마찬가지로 고급산화처리의 경우 입자성 유기물의 빠른 분해로 인하여 초기 10분간 DOC(dissolved organic carbon)농도가 증가한 후 서서히 감소하였다. 초기 암모니아 농도를 2배 이상 증가시켜도 유기물 산화에 저해를 주지 못하였다.

주제어 : 양어용수, 재순환, 오존처리, 고급산화처리, 암모니아, 생물여과, pH

1. 서론

현재까지 우리 나라에서 널리 이용되고 있는 어류의 양식방식은 유수식 양식이나 가두리 양식과 같은 개방적 양식 시스템으로서 한번 사용된 용수가 수계로 방출되기 때문에 지속적인 용수공급 문제와 수질 오염을 야기시키고 있다. 따라서 최근 양어용수를 재이용하는 순환 여과식 양식 시스템이 국내외에서 활발하게 연구되고 있다. 즉, 순환 여과식 양식장을 효율적으로 운영하기 위해서는 양식시 발생하는 오염물질을 효과적으로 배제함으로써 어류가 살아가기 적합한 환경을 제공하여야 한다. 대표적인 오염물질인 암모니아는 주로 어류의 대사 생성물 또는 잔류먹이로부터 생성된 것으로서 일정농도 이상 존재시 어류에 치명적인 피해를 주는 물질로 알려져 있다. 현재까지 양어용수 재이용을 위하여 널리 적용되고 있는 공정은 생물여과법으로서 종속영양균(heterotrophs)과 독립영양균(autotrophs)이 여과상에 공존하면서 각각 유기물과 암모니아를 산화 제거시킨다.¹⁾ 그러나 생물여과공정만으로는 난분해성 물질들을 효과적으로 제어할 수 없으며, 종속영양균에 의한 유기물 산화속도가 독립영양균에 의한 암모니아 및 아질산의 산화속도보다 상대적으로 빠르기

때문에 질산화가 효과적으로 진행되지 못하여 재이용을 위한 수질을 충분히 만족시키지 못하는 것으로 알려졌다.²⁾ 따라서 최근 생물여과상의 효율을 향상시키기 위하여 전 오존처리(preozonation)가 시도되고 있다. 전 오존처리는 생물여과상으로 유입되는 유기물 부하를 낮추고 일부 암모니아와 아질산을 산화시킬 뿐만 아니라 처리수의 산소농도를 증가시킬 수 있다. 즉, 유기물 부하의 감소와 산소농도의 증가로 인하여 생물여과상에서의 종속영양균의 성장이 감소되는 반면 독립영양균의 성장이 증가되어 질산화가 효과적으로 진행될 수 있다. 그러나 오존은 유기물질과의 반응이 매우 선택적이기 때문에 대상물질에 따라 산화반응 속도에 큰 차이가 있으며, 오존과 암모니아와의 반응속도가 $20 \pm 1 M^{-1}s^{-1}$ 으로 상대적으로 매우 낮기 때문에 높은 암모니아 제거율을 기대할 수 없다. 반면에 고급산화공정으로 알려진 과산화수소와 오존과의 반응에 의하여 생성되는 수산화라디칼(OH radical)은 모든 유기물질과 $10^9 \sim 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ 반응속도로 비선택적으로 반응할 뿐만 아니라 암모니아와의 반응속도도 $10^7 \sim 10^8 M^{-1}s^{-1}$ 으로 오존보다 훨씬 빠르기 때문에 오존처리 되지 못하는 난분해성 물질과 암모니아를 효과적으로 산화시킬 수 있는 것으로 알려졌다.³⁾

따라서 본 연구에서는 순환 여과식 양식 시스템 내의 생물여과공정의 효율을 향상시키기 위한 전 산화처리로서 오존처리와 고급산화공정에 의한 암모니아와 유기물질의 제거특성과 효율을 평가하고, 최적처리공정과 운전조건을 도출하는 것을 목적으로 하고 있다.

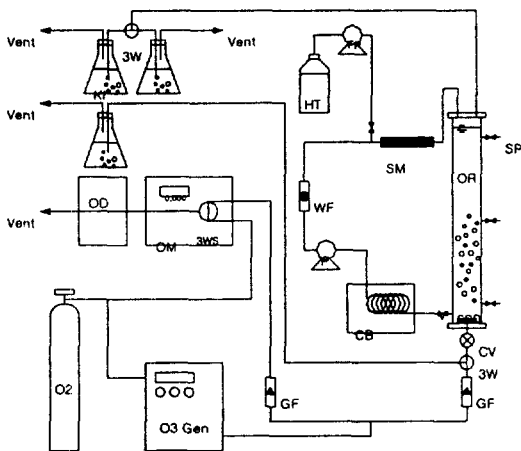
2. 실험장치 및 방법

전 산화처리에 이용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 크게 산화 반응부, 산화제 주입부, 오존 측정부로 구성되어 있다. 반응기는 내경이 10cm, 높이 60cm의 원통형(부피 4.64L) 아크릴 컬럼으로 제작되었으며, 오존 공급을 위하여 반응기 중앙에 산기석을 설치하였다. 오존발생을 위하여 99.999%의 고순도 산소를 이용하였으며, 2.0L O₂/min가 오존발생기(AZOCO사 제품, 캐나다) 내로 주입되었다. 오존이용량을 측정하기 위하여 반응기 내로 주입되는 오존량은 오존모니터(PCI사 제품)를 이용하여 연속적으로 측정하였으며, 반응기 외부로 배출되는 미반응

오존은 2% KI 용액에 흡수시켜 0.1N Na₂S₂O₃을 이용하여 적정하였다. 실험동안 20±0.5 mg O₃/min (0.5 L gas/min)의 오존이 반응기 내로 주입되었으며, 과산화수소는 H₂O₂/O₃ 비에 따라 5~20 mg/min로 변화시켜 주입하였다. 반응동안 시료의 온도를 15±1℃로 유지시키기 위하여 반응기 내의 시료를 1 L/min 속도로 온도조절이 가능한 수조를 통하여 반응기 내로 순환되도록 하였으며, static mixer를 설치하여 과산화수소와 순환수가 완전히 혼합되어 반응기 내로 주입되도록 하였다.

분석을 위한 시료는 반응기로부터 직접 140ml 유리병에 10분 간격으로 채취하여 냉장보관 후 분석하였다. 반응에 이용되는 과산화수소 용액은 35% 시약을 이용하여 제조하였으며, 시료 중에 잔류하는 과산화수소 농도는 AOAC Method⁴⁾에 의하여 분석하였다. 또한 암모니아 농도는 Phenate Method⁵⁾ 또는 이온크로마토그래프를 이용하여 분석하였으며, 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)는 Beckman사의 제품을 이용하여 분석하였다.

모든 실험은 회분식으로 진행되었으며, 오존과 과산화수소 용액은 반응 30분 동안 연속적으로 공급되었다. 즉, 4.64 L의 시료를 반응기 내로 공급한 후 온도보정을 위하여 오존과 과산화수소를 공급하지 않은 채 약 5분간 순환시켰으며, 초기시료를 채취한 후 오존과 과산화수소를 공급하면서 정해진 시간 동안 반응시켰다. 반응초기 시료의 부피는 4.5L이었다. 실험에 이용된 시료는 크게 4가지 종류로서 첫번째, 증류수에 일정량의 고농도 NH₄Cl 용액을 주입하여 제조한 암모니아 시료, 두번째, 어류의 사료를 증류수에 24시간 용해시켜 Whatman No. 1으로 여과시킨 후 증류수와 일정비율로 혼합한 유기물 시료, 세번째, 두번째 시료에 NH₄Cl을 주입하여 제조한 암모니아/유기물 혼합시료, 마지막으로 실제 운전되고 있는 양어장으로부터 채취한 실패수이다. 시료의 알카리도는 KHCO₃ 또는 NaHCO₃를 이용하여 조절하였으며, 완충용액의 pH와 초기 pH를 조절하기 위하여 K₂B₄O₇(Borax)와 0.1N KOH 용액이 각각 이용되었다. Table 1은 각각의 실험조건을 나타낸 것으로서 초기 pH 항목의 경우 pH를 조절할 수단을 표기하였으며, 유기물 농도 항목의 경우 유기물 농도를 정확히 알 수 없기 때문에 시료 내의 유기물 존재 여부만을 표기하였다.



- | | |
|--------------------------------------|------------------------|
| O ₃ Gen : Ozone generator | OM : Ozone monitor |
| OD : Ozone destructor | OR : Oxidation reactor |
| GF : Gas flowmeter | WF : Water flowmeter |
| CB : Water bath | CV : Check valve |
| 3W : 3-way valve | SM : Static mixer |
| KI : KI absorber | SP : Sampling port |
| HT : Hydrogen peroxide feed tank | |
| SGD : Sintered glass diffuser | |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions for ozonation and advanced oxidation

Test No.	Experimental Conditions					
	Ini. NH ₃ (mg/L)	Organic (Yes/No)	H ₂ O ₂ /O ₃ ratio	Ini. Alk. (mg/L)	Initial pH	Test sample
Run 1	0.5	N	0	0, 50, 100, 200, 300	uncontrolled (6.4~8.4)	AW ¹
Run 2	0, 0.35	Y	0	200	uncontrolled (8.3)	OW ² , MW ³
Run 3	0.5	N	0.5	0, 200	uncontrolled 0.1N KOH, Borax (6.8~8.6)	AW
Run 4	0.5	N	0.25, 0.50, 0.75, 1.00	0	0.1N KOH (8.2~8.6)	AW
Run 5	0.5	Y	0.25	0	0.1N KOH (8.1)	OW, MW
Run 6	0.5	Y	0.75	100	uncontrolled (8.1)	MW
Run 7	0.5	Y	0, 0.75	60	0.1N KOH (8.0)	RW ⁴
Run 8	0.35, 1.35	Y	0.75	60	0.1N KOH (8.0)	RW

1. AW: Synthetic ammonia solution, 2. OW: Synthetic organic solution, 3. MW: Synthetic ammonia and organic solution, 4. RW: Real wastewater

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존처리에 의한 암모니아 제거

Fig. 2는 합성 암모니아 시료, 어류먹이로 제조된 유기물 시료, 두 가지의 혼합시료의 오존처리 결과를 나타내고 있다. 현재 운전되고 있는 pilot plant의 폐수와 알카리도를 동일하게 하기 위하여 초기 중탄산염 알카리도를 200 mg/L(as CaCO₃)로 조절하였으며 이로 인하여 반응동안 pH가 8.3±0.05로 유지되었다. 암모니아 시료의 경우 30분 동안 약 46%의 암모니아 제거되었으나 유기물을 함유한 시료의 경우 암모니아 농도가 증가된 후 서서히 감소하였다. 이는 어류먹이가 질소를 함유한 유기물로 구성되어 있기 때문에 오존처리에 의해 일부 유기물이 분해되어 암모니아가 생성되었기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 오존과의 반응속도가 암모니아보다는

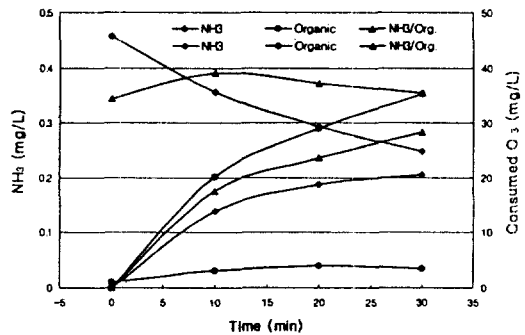


Fig. 2. Effect of ozonation on ammonia concentration in ammonia sample, organic sample, and mixed sample at alkalinity 200 mg/L (dark mark: ammonia, white mark: consumed O₃)

유기물이 더 빨라 유기물 분해가 우선적으로 일어난 후 암모니아가 분해되는 것이다. 오존이용율은 유기물 시료, 혼합시료, 암모니아 시료 순으로 낮아지는

것으로 나타났다.

오존처리에 의하여 암모니아는 일차속도식으로 제거되었으며, 속도상수 k 값은 $2.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로서 앞선 연구자 Singer 등^{6,7)}의 연구결과와 거의 일치한다. 암모니아 산화에 미치는 알칼리도의 효과는 Fig. 3에 나타나 있다. 즉, 200 mg/L까지는 알칼리도가 증가할수록 암모니아 제거율이 증가하여 약 46%의 암모니아가 제거되었으나, 300 mg/L에서는 암모니아 제거율이 다시 감소하였다. 이는 알칼리도의 증가에 따른 pH 변화와 관련된 것으로서 pH 9 이하에서는 오존과 반응할 수 있는 형태인 비이온 형태의 NH_3 의 상대적인 양이 pH 증가에 따라 크게 증가하기 때문이다. 즉, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 알칼리도가 증가할수록 대상시료의 pH가 증가하며, 이와 함께 비이온 NH_3 농도가 증가하였기 때문이다. 200 mg/L와 300 mg/L 알칼리도의 pH에서 볼 수 있듯이 실제적으로 중탄산염 알칼리도에 의한

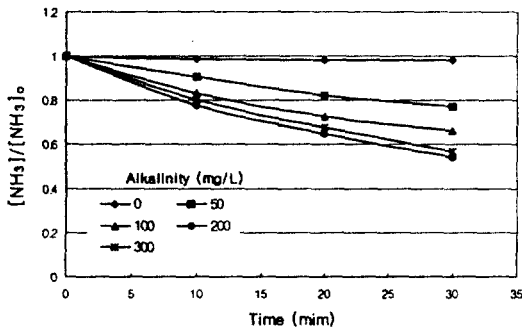


Fig. 3. Effect of alkalinity on ammonia removal by ozonation ; Initial $(\text{NH}_3) = 0.5 \text{ mg/L}$.

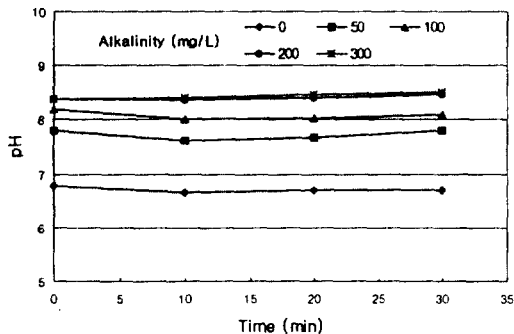


Fig. 4. pH variation by ozonation on different alkalinity.

pH의 증가는 8.5 정도이기 때문에 암모니아 제거율을 향상시키는 알칼리도의 한계농도가 존재한다는 것을 알 수 있다. 300 mg/L의 알칼리도의 경우 높은 알칼리도 성분에 의해 암모니아 산화가 오히려 저해를 받는 것으로 사료된다.

3.2. 오존-과산화수소를 이용한 고급산화법에 의한 암모니아 제거

암모니아 제거율을 향상시키기 위하여 오존처리 대신 오존과 과산화수소를 이용한 고급산화법을 적용시켰다. 즉, 과산화수소의 이산화 형태인 HO_2^- 는 오존과 빠르게 반응하여 OH 라디칼을 생성할 수 있으며, 이 OH 라디칼은 오존보다 훨씬 빠른 속도로 암모니아와 반응하는 것으로 알려졌다.³⁾ Fig. 5는 다양한 pH 조건하에서 과산화수소를 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 비가 0.5가 되도록 주입시킨 결과를 보여주고 있다. 0.1N KOH를 이용하여 초기 pH를 8.2로 조절한 경우를 제외하고 암모니아 제거율이 20% 미만으로 매우 저조하였다. 이는 암모니아와 마찬가지로 H_2O_2 의 이온화상수 K_a 가 10.2이므로 pH를 조절하지 않은 경우와 같은 낮은 pH 조건하에서는 오존과 빠르게 반응할 수 있는 HO_2^- 의 농도가 매우 낮아서 많은 양의 OH 라디칼을 생성할 수가 없을 뿐만 아니라 비이온 형태의 NH_3 로 존재하는 농도도 낮기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 초기 pH를 8.2로 조

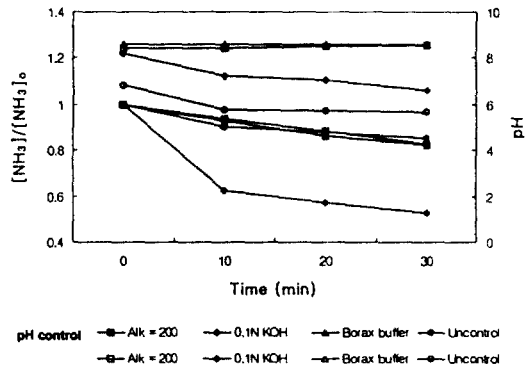


Fig. 5. Ammonia removal and pH variation under various conditions by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP; Initial $(\text{NH}_3) = 0.5 \text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0.5$ (dark mark: ammonia removal, white mark: pH).

절하여 실험한 경우 약 38%의 암모니아가 초기 10분간 제거되었으나 pH가 감소함에 따라 나머지 20분간 10% 정도만이 추가로 제거되었다. 알카리도가 200 mg/L인 경우 전체반응시간에 걸쳐 pH가 8.3 이상으로 유지되었음에도 불구하고 암모니아 제거율이 낮은 것은 중탄산염 이온(HCO_3^-)이 OH 라디칼을 소모시키므로서 암모니아와 OH 라디칼과의 반응을 저해하였기 때문이다.⁸⁾ 중탄산이온과는 달리 pH 완충제로 이용된 borate 이온($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)은 OH 라디칼과 반응하지 않는 것으로 보고되었으나,⁹⁾ 본 연구결과 알카리도가 200 mg/L 존재한 경우와 거의 동일한 암모니아 제거율을 나타내었다. 즉, borate이온도 중탄산염 이온이나 탄산염 이온처럼 OH 라디칼을 소모하는 소모제(scavenger)로 작용할 수 있다는 것을 보여주고 있는 결과이다.

일반적으로 과산화수소는 오존을 분해시키는 개시제(inhibitor)로 알려졌으나, 실제로 OH 라디칼을 제거하는 소모제(scavenger)로서 작용하기도 한다. 즉, 과량의 과산화수소가 존재시 $\text{OH} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \cdot$ ($k=2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$) 반응에 의하여 OH 라디칼을 소모하기 때문에 암모니아의 산화가 저해를 받게 된다.¹⁰⁾ 따라서 암모니아 제거를 위한 최적 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 비를 찾기 위하여 다양한 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 비에서 실험을 행하였으며 그 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 이때 각각의 시료의 초기 pH는 0.1N KOH 용액으로 8.2~8.3으로 조절되었다. 과산화수소가 0.25의 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 비로 공급될 때 암모니아 제거율이 약 60%로 가장 높았으며, 나머지 0.5, 0.75, 1.0비로 공급된 경우 약 45%로 거의 비슷한 제거율을 나타내었다. 이는 과량의 과산화수소가 존재시 과산화수소와 OH 라디칼과의 반응으로 암모니아 제거가 저해를 받는다는 것을 입증해주고 있는 결과이다.

초기 pH만을 조절하여 실험한 경우 반응시간에 따른 pH 저하로 인하여 높은 암모니아 제거효율을 기대할 수가 없었다. 따라서 과산화수소를 최적 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 비인 0.25로 주입하면서 0.1N KOH 용액을 연속적으로 주입하여 pH 저하를 방지하면서 실험하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 pH가 8.6에서 9.3으로 증가함에 따라 암모니아 제거율이 약 90%로 증가하였다. pH 증가에 따른 휘발에 의한 암모니아 제거율을 파악하기 위하여 오존대신 동일 유량

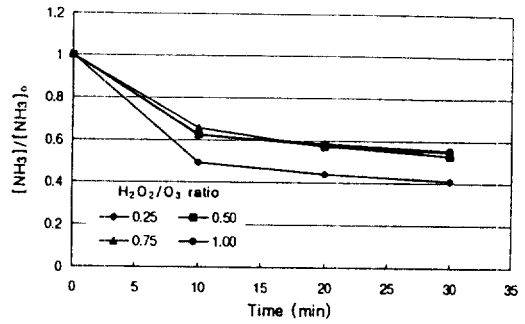


Fig. 6. Effect of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ratio on ammonia removal: Initial $[\text{NH}_3]=0.5 \text{ mg/L}$.

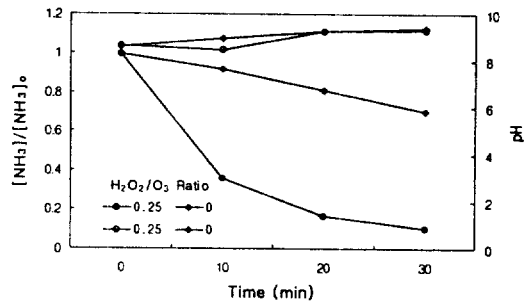


Fig. 7. Ammonia removal by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP and by volatilization: Initial $[\text{NH}_3]=0.5 \text{ mg/L}$ (dark mark: ammonia removal, white mark: pH).

의 순산소를 공급하여 실험한 결과 약 30%의 암모니아가 휘발에 의해 제거되었다. 그러나 산화제가 존재시 암모니아와 산화제가 매우 빠른 속도로 반응하기 때문에 실제적으로 이보다 적은 양의 암모니아가 휘발되었을 것으로 사료되며, 휘발효과를 제외하더라도 암모니아 제거율이 증가하였음을 알 수 있다.

위 결과들을 종합하여볼 때 pH가 산성으로 유지되는 경우 암모니아 함유폐수를 과산화수소-오존의 고급산화법으로 처리하는 것은 바람직하지 못하다는 것을 알 수 있으며, 특히, 알카리도와 같이 OH 라디칼을 소모하는 물질의 존재시 고급산화법보다 오존처리가 더 효과적인 암모니아 제거방법임을 알 수 있다.

양어장 순환수 내 존재하는 주요 유기물은 잔류 먹이와 대사산물이다. 따라서 유기물질의 존재에 따른 암모니아 제거의 저해효과를 관찰하기 위하여 어

류의 사료와 암모니아로 제조된 시료의 초기 pH를 0.1N KOH로 조절하여 H₂O₂/O₃ 비가 0.25인 조건으로 처리하였다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 암모니아 농도는 앞선 오존처리 때와 유사한 경향으로 변하였다. 즉, 암모니아와 유기물을 동시에 함유하고 있는 혼합시료의 경우 유기물이 분해되어 암모니아를 생성함으로써 암모니아 농도가 오히려 증가되었다. 이는 앞서 언급되었듯이 암모니아와 OH 라디칼과의 반응속도가 유기물보다 상대적으로 낮을 뿐만 아니라 유기물이 암모니아보다 훨씬 높은 농도로 존재하여 유기물이 우선적으로 분해되었기 때문이다. 또한 동일한 혼합시료에 대해 오존과 과산화수소의 비를 0.75로 높여 실험한 결과 처리수의 암모니아 농도가 초기농도보다 높았으나 증가율은 다소 감소한 것으로 나타났다. 이는 처리대상 시료의 종류에 따라 최적 오존-과산화수소 비가 변한다는 것을 의미하

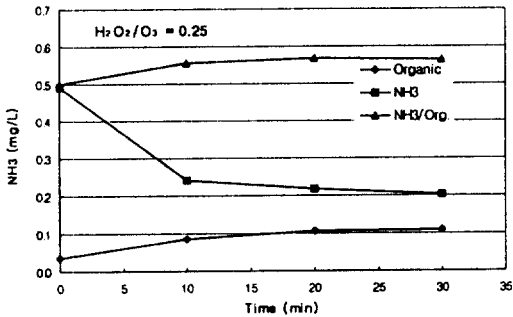


Fig. 8. Oxidation of ammonia with organic compound at H₂O₂/O₃ of 0.25.

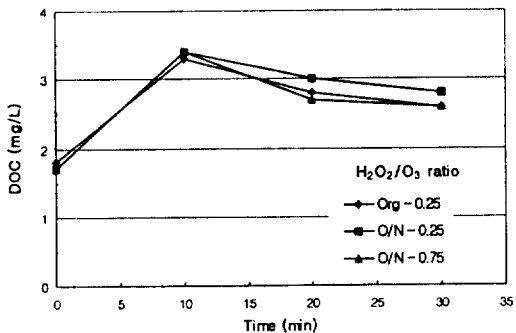


Fig. 9. Variation of DOC by oxidation at different H₂O₂/O₃ ratios and samples (Org: organic solution, O/N: organic and ammonia solution).

는 것으로 암모니아와 유기물 혼합시료를 처리시 산화제 비를 0.25 보다 높여 주어야 함을 알 수 있다.

Fig. 9는 암모니아와 유기물 혼합시료에 대한 용존유기탄소(DOC, dissolved organic compound)의 변화를 보여주고 있는 것으로서 모든 조건에서 암모니아 제거와 마찬가지로 초기 10분 동안 DOC 농도가 증가하였다가 서서히 감소하였다. 또한 앞선 결과와 마찬가지로 산화제비가 0.25일 때보다 0.75일 때 DOC 감소율이 더 큰 것으로 나타났다. 본래 총유기탄소(TOC, total organic carbon)와 화학적 산소요구량(COD, chemical oxygen demand)을 분석하고자 하였으나 시료 내에 입자상 물질이 존재하여 동일한 시료에 대한 분석값에 일관성이 없어 DOC를 분석하였으며 예상과는 달리 초기 DOC가 약 1.7mg/L로 매우 낮았다. 초기 10분 동안의 DOC 증가는 입자상 유기물이 산화되어 용존성 유기물로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 비록 DOC 결과로부터 유기물 제거율을 정확히 파악할 수는 없지만 입자상 유기물의 산화된으로서 TOC는 감소하였을 것으로 추측된다.

3.3. 양어장 재순환수의 전 산화처리

실제 양어장 재순환수의 알칼리도와 암모니아 농도는 각각 55 mg/L와 0.35 mg/L이어서 암모니아 용액을 주입하여 초기 암모니아의 농도를 0.55 mg/L로 조절하였으며, 0.1N KOH를 이용하여 초기 pH를 8.0으로 조절하여 실험하였다. 이때 산화제비는 앞선 혼합시료의 실험결과를 근거로 0.75로 운전하였다. Fig. 10은 실패수의 오존처리와 고급산화처리 결과를 보여주고 있는 것으로서 앞선 유기물과 암모니아의 혼합시료의 처리와 마찬가지로 초기 반응 10분까지 암모니아 농도가 증가한 후 서서히 감소하였으나 암모니아 농도의 증가율은 오존처리가 고급산화처리보다 더 낮았다. 고급산화처리의 경우 앞선 혼합시료의 처리와 유사한 형태로 DOC 농도가 변하였으나 10분 동안의 DOC 증가율은 다소 낮아졌다(Fig. 11). 반면에 그림에 나타내지 않았지만 오존처리의 경우 DOC 농도는 초기 증가없이 서서히 감소하였다. 이는 입자성 유기물이 오존보다 OH 라디칼에 의해 더 많이 분해됨으로서 암모

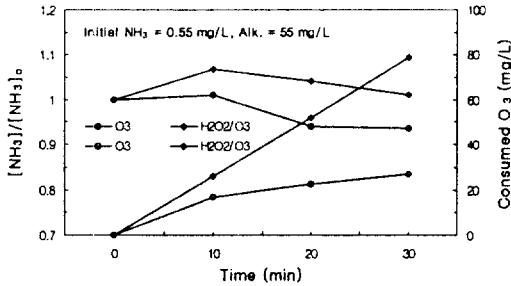


Fig. 10. Comparison between ozonation and advanced oxidation of real wastewater: $H_2O_2/O_3=0.75$ (dark mark: ammonia removal, white mark: ozone consumption).

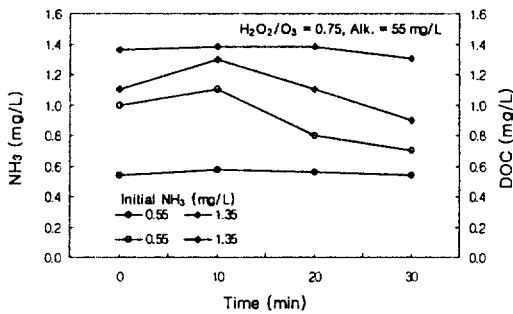


Fig. 11. Oxidation of ammonia and DOC for different concentration of ammonia (dark mark: ammonia, white mark: DOC).

니아와 DOC성 물질이 더 많이 생성되었기 때문인 것으로, 실제 TOC 제거율은 고급산화처리가 높을 것으로 사료된다. 또한 고급산화처리의 경우 오존이 용량이 선형적으로 증가하여 30분 동안 공급된 오존량의 약 55%가 이용된 반면에 오존처리의 경우 약 22%만이 산화에 이용되었다. 암모니아 농도 증가에 따른 유기물 제거의 저해효과를 알아보기 위하여 암모니아 농도를 2배 이상 증가시켜 실험한 결과 암모니아와 DOC 농도 모두 암모니아 초기농도가 0.55 mg/L일 때와 거의 일치하는 결과를 나타냈다. 즉, 암모니아 농도가 2배 이상 증가하더라도 OH 라디칼이나 오존 소모반응에 있어 유기물과 경쟁적으로 반응하지 못하기 때문에 유기물 분해가 거의 저해를 받지 않는다는 것을 의미한다. 결과적으로 양어장 순환수와 같이 유기물과 암모니아가 공존

하는 경우 고급산화처리와 오존처리에 의한 암모니아 제거효과는 크게 기대할 수 없다. 그러나 유기물질의 산화로 생물여과상에 유입되는 유기물 부하량이 감소되기 때문에 질산화 효율을 높이는 데 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

양어용수 재순환을 위한 생물여과상의 처리효율을 향상시키기 위하여 전처리로서 오존처리와 고급산화(H_2O_2/O_3)처리가 다양한 조건하에 시도되었다. 대상폐수 내에 암모니아만 존재시 오존처리보다 고급산화처리가 더 효율적으로 암모니아를 제거할 수 있으나 이를 위해서는 적절한 오존과 과산화수소의 산화제 비와 pH가 조절되어야 한다. 고급산화법이 중탄산염과 탄산염의 OH라디칼 소모반응에 의해 알카리도의 존재에 크게 영향을 받는 반면에 오존처리의 경우 일정농도까지는 알카리도가 높을수록 더 좋은 암모니아 제거효과를 얻을 수 있다. 그러나 실제 양어장 재순환수와 같이 유기물과 암모니아가 공존시 암모니아보다 유기물이 산화제와 더 빠르게 반응을 하기 때문에 오존처리와 고급산화처리 모두 암모니아 제거효과를 기대할 수 없으며, 오히려 유기물의 분해로 인하여 반응초기에 암모니아 농도가 높아지게 된다. 특히 고급산화처리의 경우 입자성 유기물질의 빠른 분해로 인하여 오존처리보다 반응초기 DOC 증가율이 더 높았다. 결론적으로 고급산화처리와 오존처리 모두 암모니아를 효과적으로 제거할 수 없기 때문에 양어용수 재순환을 위한 완전한 처리는 되지 못한다. 그러나 고급산화법의 경우 입자상 유기물질, 고분자의 유기물질, 그리고 난분해성 유기물질을 미생물에 의해 분해되기 쉬운 형태로 전환시켜 주기 때문에 생물여과상에 유입되었을 때 유기물질이 종속영양균에 의해 쉽게 분해될 수 있고, 이로 인하여 독립영양균에 의한 질산화가 효과적으로 진행될 수 있기 때문에 전 산화처리로는 효과적일 것이다. 즉, 전 산화처리는 생물여과상에서 종속영양균보다 질산화 미생물들이 효과적으로 성장할 수 있는 환경을 제공함으로써 질산화 효율을 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Bovendeur, J. and et al., "Fixed-biofilm reactors in aquacultural water recycle systems: Effect of organic matter elimination on nitrification kinetics." *Wat. Res.*, **24**(2) 207~213(1990).
2. Pallers, M. H. and Lewis, W. M., "Use of ozone and fluidized-bed biofilter for increased ammonia removal and fish loading rate." *The Progressive Fish-Culturist*, **50**, 141~147(1988).
3. Hoigne, J. and Bader, H., "Ozonation of water: Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals." *Environ. Sci. & Technol.*, **12**(1), 79~84(1978).
4. W. Horwitz, Official methods of analysis, Association of official analytical chemist, p. 545(1980).
5. APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Ed., Washington, D.C.(1995).
6. Singer, P. C. and Zilli, W. B., "Ozonation of ammonia in wastewater." *Wat. Res.*, **9**(1), 127~134(1975).
7. Lin, S. H. and Yen, Y. L., "Ozonation kinetics of ammonia and nitrite removal from aqueous solution." *J. Environ. Sci. Health*, **A31**(4), 797~809(1996).
8. Neta, P. and et al., "Rate constants for reaction of inorganic radicals in aqueous solution." *J. Phys. Chem., Ref. Data*, **17**(3), 1082(1988).
9. Buxton, G.V. and et al., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution." *J. Phys. Chem., Ref. Data*, **17**(2), 685(1988).
10. Stalheline, J. and Hoigne, J., "Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide." *Environ. Sci. & Technol.*, **16**(10), 676~681 (1982).