

순환여과시스템에서 오존을 이용한 암모니아성 질소의 탈질화 연구

허 목·임 진 숙·김 부 길*
제주대학교 환경공학과 · 동서대학교 환경공학과
(1997년 11월 7일 접수)

Denitrification of Ammonium nitrogen by Ozone for a Closed Recirculating Culture System

Mock Huh, Jin-Suk Lim, and Boo-Gil Kim*
Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University
*Dept. of Environmental Engineering, Dong-seo University
(Manuscript received 7 November 1997)

An experimental study was conducted to identify the direct denitrification of ammonium nitrogen in culture water by ozone. During the experimnet period, pH was 7.8-8.8. pH was grdually lower after ammonium nitrogen was reacted with ozone under Br⁻. In addition, it can be known that the culturing water was improved greatly form the inverstigation of T-N by biofilm and ozonation. As the results of a variation of recirculation rate, denitrification of ammonium nitrogen was in increased in propotion to the recirculation rate. But Nitrification of microorganism was opposite to the recirculation rate. With the increasing injected ozone in ozonation tank uner 21 circulation/day(6.7 l / min), dinitrification of ammonium nitrogen was increased linaryly in propotion to the increasing of injected ozone concentration.

Key words : denitrification, ammomium nitrogen, Br⁻, ozonation

1. 서 론

최근 해산어류의 육상양식시설은 급격히 증가추세에 있다. 그러나 연안어장의 오염 및 노화 등 연안해역의 환경변화에 의한 각종 질병의 다발 등으로 양식생산성은 오히려 감소하고 있는 실정이다. 따라서 양식생산성을 높이고, 적조 등의 오염피해를 극복하기 위해서는 인위적인 수질관리와 어류를 순환여과식으로 고밀도 양식을 하는 사육방안이 시급한 과제로 지적되고 있다(김인배, 1980). 그러나 현재 순환여과시스템은 상업적 규모에서 많은 투자가 이루어지고 있을 뿐, 기술적인 면에 있어서는 아직은 미진한 상태이다.

이처럼 순환여과식 해산어류양식에 있어서 가장 중요한 것은 어류의 질병을 예방하는 측면과 어류의 배설로 인한 암모니아성 질소와 같은 유해물질을 제거하는 사육수질의 정화 측면이다(Dupree, 1981). 어류양식에 있어서 사육용수를 살균할 목적으로 자외선 조사와 오존처리를 사용하고 있는 데 암모니아성 질소제거에 관한 기술은 아직 체계적이지 못하고 있다.

따라서 본 연구는 육상양식장 배출수 처리를 위한 연구(허목, 1995)에서의 생물막 여과법과 현재까지 각종 오·폐수처리와 상수의 고도처리에 주로 이용하여온 오존처리방법을 순환여과시스템에 적용하여 어류 배설물과 잔존사료에서 발생하는 암모니아성 질소의 탈질화

등의 수질오염물질의 정화가능성을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험장치

본 실험에 사용되어진 사육수조는 500 l 사각 FRP 수조를 사용하였다. 그리고 대조구는 오존처리를 하는 오존처리구와 비교하기 위한 실험구로써 오존처리는 하지 않고 단지 부유물질을 제거할 목적으로 모래여과조만을 설치한 반면 오존처리구는 생물막여과조(BF), 오존접촉조(OZ), 황성탄여과조(AF), 폭기 및 pH완충조(AR)를 기본적인 system으로 구성하였으며 각 반응조의 용량은 각각 30 l 이다.

생물막여과조(BF)에는 허와 강(1995)에서 이미 기개발되어진 다공질이며 저비중의 특수침적 여과재(비중:0.59, 공극율(%):75) 약 18 l 를 충전하였으며 여재 표면에 부착증식되는 미생물막에 의한 물리적여과와 생물막여과처리를 하고자 하였고 오존접촉조(OZ)에서는 미량의 오존과 탄소계의 각종 용존성 유기물질 산화 및 질소계 용존유기물질의 화학적 산화를 도모하고자 하였다. 그리고 황성탄여과조(AF)는 전단계의 오존접촉조에서 오존과 반응하여 생성한 브롬산염등을 제거하기 위하여 입상활성탄(mesh 4×8)을 약 6 l 충전하였으며 폭기 및 중화공정(AR)은 전단계공정들에서 처리된 처리수의

Table 1. Experimental conditions at various experimental run

Run no.	Initial fish number	Exper. term	Injected Ozone		Water flow rate (l/min)	Recirculation rate (cir./day)	System
			(mg O ₃ /l)	(gO ₃ /day)			
I	I-1	2/24~3/7	0	0	12.3	38	SF(Control)
	I-2	2/24~3/7	0	0	5.2	16	BF→AF→AR
II	II-1	3/7~4/15	0	0	12.3	38	SF(Control)
	II-2	3/7~3/13	1	5.0	3.5	11	BF→OZ→AF→AR
	II-3	3/16~4/15	1	7.5	5.2	16	BF→OZ→AF→AR
III	III-1	4/29~5/22	0	0	12.3	38	SF(Control)
	III-2	4/29~5/7	2	19.3	6.7	21	BF→OZ→AAF
	III-3	5/9~5/14	3	28.9	6.7	21	BF→OZ→AAF
	III-4	5/15~5/22	5	48.2	6.7	21	BF→OZ→AAF
	III-5	6/3~6/7	7	67.5	6.7	21	BF→OZ→AAF

SF : Sand filtration
 BF : Biofilm filtration
 OZ : Ozone reactor
 AF : Activated carbon filtration
 AR : Aeration and coral sand filtration
 AAF : Aeration, activated carbon and coral sand filtration

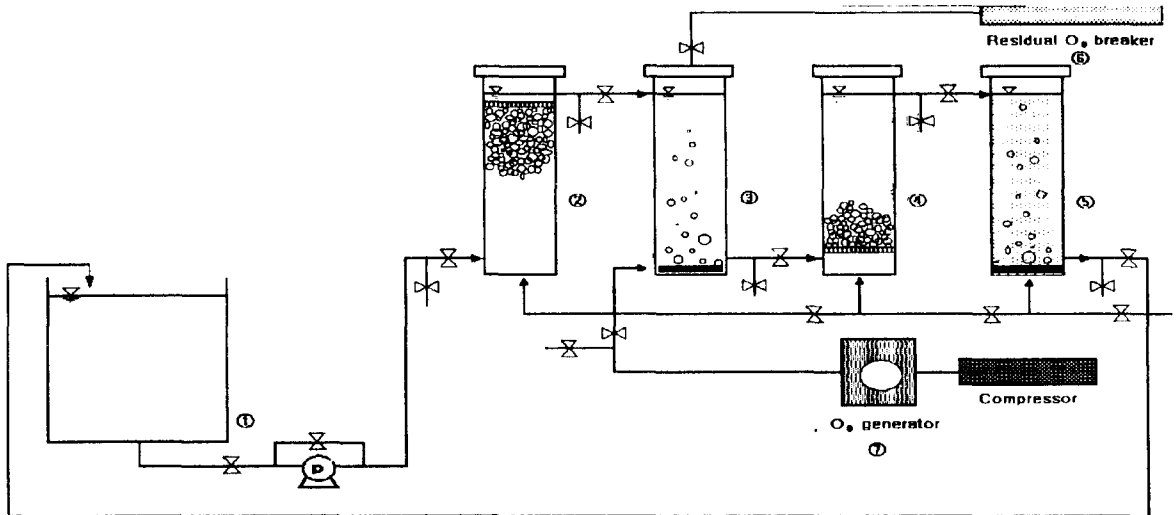


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

(①Cultivation tank(CT), ②Bio-submerged filtration(BF), ③Ozone reactor(OZ), ④Activated carbon filtration(AF), ⑤Aeration reactor and filtration(AR), ⑥Ozone breaker, ⑦Ozone generator)

용존산소 농도의 향상과 pH의 하강을 완충시키기 위해서 약간의 산호모래를 넣었다. 오존처리구의 실험장치를 Fig. 1에 나타내었고 Table 1에 나타낸 것처럼 Run II, III에서는 오존처리구 반응조의 순서를 변경하였다.

2.2 분석방법

시료채수는 수조내의 오염부하 변동이 적은 오후 3시경에 하였고 대조구는 수조에서, 오존처리구는 수조의 각 처리공정에서 나오는 배출수를 채수분석하였다.

본 실험의 항목은 pH, NH₄⁺-N 등의 6개 항목이며 모든 항목은 환경오염정시험방법(環境部, 1995), 일본상수도 시험법(日本水道協會, 1985), Standard method(APHA, AWWA, WPCF, 1987)에 준하여 분석

하였다.

그리고 잔류오존농도와 주입오존농도는 기체상태의 오존을 2% KI 수용액에 통과시켜 요오드법으로 적정함으로써 분석하였고, 오존산화에 따른 잔류산화제의 영향을 배제하기 위해서 암모니아성, 아질산성, 질산성 질소 측정용 용기에 환원제로써 0.1(mol/l)의 아황산나트륨 용액을 시료채취량의 1/100 분량만큼 미리 넣어 둔 후 분석하였다.

2.3 실험조건

실험은 Run 1에서 III까지 세가지 조건으로 행하였고, 그 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 각 실험구의 초기온도는 20±1℃였고 pH는 8.21~8.30, 평균 DO

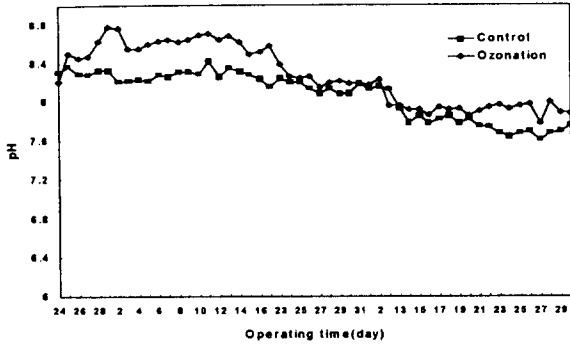


Fig. 2. Daily variation of pH in two system at Run I, II.

는 오존처리구가 4.9, 대조구가 5.4로 오존처리구와 대조구의 초기 사육환경은 비슷하였다.

Run I는 수조에 어류가 순응하는 기간으로 대조구와 오존처리구 모두 오존주입은 하지 않고 단지 여과처리만을 행하였고, Run II는 오존처리구에 어류에게 독성을 미치지 않을 정도의 오존 1mg/l를 주입 고정하고 순환율을 변화시켜 순환율과 암모니아성 질소의 탈질관계, 수질특성을 살펴보았다. 그리고 Run III에서는 실험구의 오존주입농도를 단계적으로 주입시켜 오존주입농도에 따른 암모니아성 질소의 탈질관계를 알아보려고 하였다.

그리고 실험에 사육되어진 어류는 평균전장 6.95cm, 평균어체중이 2.78g인 넙치 치어를 사용하였으며, 어류의 수용량은 수조에 실험어를 60미씩 수용하였으며, 먹이는 Extruded pellet사료를 공급하였다. 그리고 실험기간동안 보충수는 없었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH

Fig. 2는 본 사육실험기간동안(2/24~4/30)에 각 실험구 수조내에서의 pH의 일일변화를 나타내고 있다. 실험기간동안에 대조구와 오존처리구의 pH는 7.6~8.8로서 순환여과시스템의 적정 pH 범위인 6~9에서 비측이 가능한 것으로 알려져 있는데 이 pH범위에 거의 부합되게 조정되었다(在野和生, 1979). 그리고 전반적으로 오존처리구에서의 pH가 대조구보다 조금 높게 나타났고 실험초기에는 최고 pH 8.8까지 상승하였다가 그 후는 점차적으로 감소하여 실험종료시에는 약 pH 8정도를 유지하는 반면 대조구에서는 pH 7.61까지 감소하였다.

이와 같이 본 실험기간동안에 오존처리구에서의 pH가 8이상으로 대조구보다 다소 높게 나타나고 있는데 이것은 오존처리구에서의 폭기조에 충전되어 있는 산호모래가 CaCO₃와 MgCO₃로 구성되어 있어서 pH가 7.6이하로 떨어졌을 때 pH를 상승시켜주는 완충체의 역할을 한 것으로 판단된다(Hirayama, 1974; Ozawa et al., 1990).

또한 실험초기에 오존처리구에서의 pH가 대조구보다 다소 높게 나타났는데 이와 같은 pH 상승의 원인은 해수중에 존재하는 Br⁻과 오존의 반응으로 생성된 OBr⁻

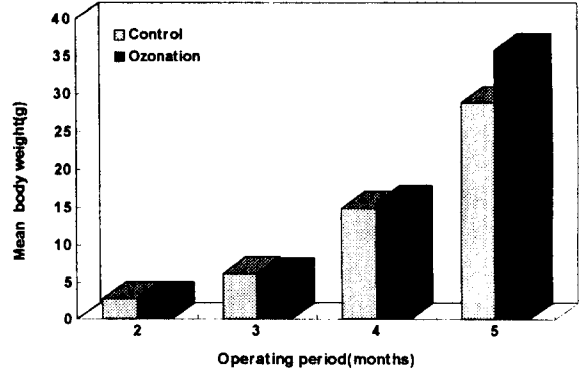
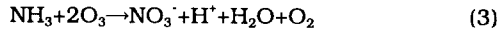
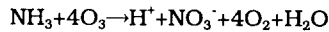
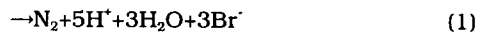
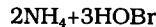


Fig. 3. Monthly mean body weight of fish in two system.

이 다시 가수분해되면서 OH⁻를 방출하였기 때문으로 사려된다(이, 1995).

그리고 순환여과시스템으로 물을 전부 교환시키지 않고 장기간 운전하게 되면 일반적으로 pH는 점차 저하하는데, 이러한 현상은 순환여과시스템내에서 시간이 경과함에 따라 사육수중의 암모니아의 최종 산화물인 질산염의 축적과 알칼리도의 저하에 기인하는 것이다(Saeki, 1963; Hirayama, 1974). 그리고 (1)~(3)식에 알 수 있듯이 암모니아성 질소의 질산화 및 탈질산화 반응과정에서 H⁺의 생성 또한 pH를 저하시키는 요인으로 사려된다(이, 1995).



3.2 오존처리에 따른 어류의 성장

넙치치어의 사육시 오존처리에 대한 성장효과를 알아보기 위하여 1997년 2월 17일부터 총 90일간 사육실험을 행하였다. 넙치성장의 측정은 실험개시시와 실험종료시, 그리고 실험개시 후 양식일수 한달을 주기로 하여 각 개체의 전장 및 어체중을 측정하여 평균계산하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3을 보면 실험개시시에는 넙치의 평균어체중이 대조구가 2.78g, 오존처리구가 2.79g로 서로 비슷하였다. 실험을 시작하여 양식일수 한달 후 역시 각 실험구에서 성장의 큰 차이는 보이지 않았으나 다소 오존처리를 한 실험구의 성장이 낮게 나타났다. 그러나 양식일수 두달 후 대조구의 넙치는 평균어체중이 14.85g이었고 오존처리구는 15.60g으로 오존처리를 한 실험구가 오존처리를 하지 않은 대조구에 비해 조금 높은 성장을 보였다. 그리고 양식일수 3개월 후의 넙치의 성장은 대조구 넙치의 평균어체중이 28.81g인 반면 오존처리구는 35.83g으로 사육일수가 경과함에 따라 다소 성장이 빠른 편이었으나 대조구와 평균간의 유의성 검정결과 유의차는 인식되지 않았다(P > 0.05).

이와 같은 실험결과로부터 실험초기에는 대조구에 비해 오존처리구의 넙치성장이 낮게 나타났는데 이것은

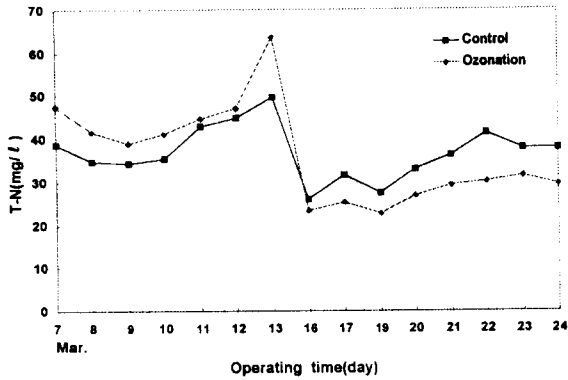


Fig. 4. Daily variation of T-N in two system at Run II.

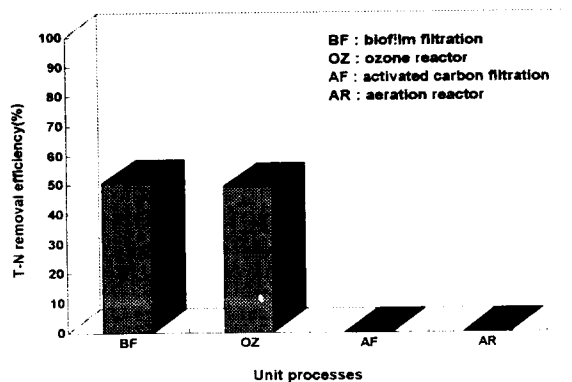


Fig. 5. Removal efficiency of T-N in each unit process at Run II-3.

오존처리구의 초기 순환율이 대조구에 비해 1/4정도여서 오존처리구 생물막여과조(BF)에서 충분한 미생물막이 형성되지 못하여 수조내의 유기물질이 축적되어 실험구의 사육환경이 악화되었기 때문인 것으로 생각된다.

그러나 양식일수 2개월 후부터는 오존처리구의 넘치 성장이 대조구에 비해 높게 나타나고 있는데, 이것은 오존처리구의 순환율을 단계적으로 상승시켜서 수조내의 부유물질이 빠르게 제거되었고, 시간이 경과함에 따라 생물막여과조에서는 미생물막이 형성이 되어 유기물질과 부유물질 등의 사육수중 오염물질의 제거효율이 보다 향상되었기 때문인 것으로 사료된다.

따라서 이전까지의 보고에 의하면 오존처리시 발생하는 산화물의 독성에 의해 사육하는 어류가 피해를 입는 경우가 있다(명 등, 1995)고 보고된 바가 있었으나 본 연구의 약 90일간 사육실험기간동안에 오존처리구와 대조구의 넘치 체중에는 유의차가 없는 것($P > 0.05$)으로 보아 이 순환여과시스템에서의 저농도 오존처리구 넘치의 성장과 생존율에 미치는 악영향이 없음을 확인할 수 있었다.

3.3 T-N

Fig. 4에서는 대조구에서의 오존처리구에서의 T-N의

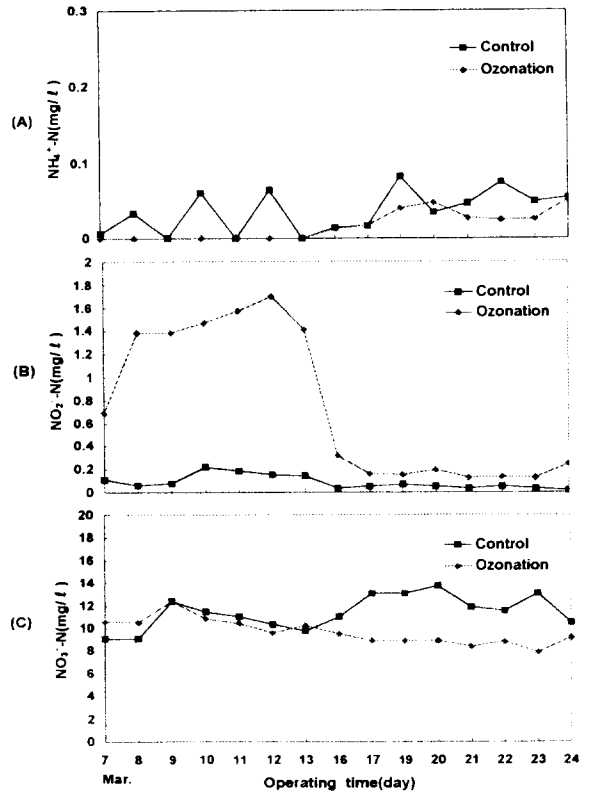


Fig. 6. Daily variation of inorganic nitrogen in two system at Run II. (A: $\text{NH}_4^+\text{-N}$, B: $\text{NO}_2^-\text{-N}$, C: $\text{NO}_3^-\text{-N}$)

경시변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험초기에는 대조구에 비해서 오존처리구에서의 T-N의 농도가 다소 높게 나타났으며, 그 후 점차 농도의 증가 경향을 보이다가 약 1주일 이후부터 급격한 T-N의 감소를 나타내고 있다. 특히, 이 이후부터는 오히려 오존처리구에서의 T-N 농도가 대조구에서의 T-N농도보다 다소 낮은 경향을 지속하고 있다.

이와 같이 약 1주일 이후 오존처리구에서의 T-N 처리 효율의 향상은 1mg/l의 농도로 주입한 오존에 의한 직접탈질효과와 생물막여과조에서의 질화 및 부분적 탈질화에 기인된 것으로 사려된다. 이와 같은 사실은 Fig. 5에서의 순환여과시스템의 각 단위공정에서의 T-N의 제거효율 비교에서도 그 명확한 원인을 증명할 수 있었다.

3.4 TIN

Fig. 6은 대조구와 오존처리구에서의 TIN(무기성 질소 = $\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$)의 경시변화를 나타내었다. Fig. 6(A)에서와 같이 오존처리구에서의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 실험개시 후 1주일 이후부터 점차 증가하였음에 비해서 대조구에서는 실험초기단계에서부터 그 농도가 큰 진폭을 가지며 점차 증가되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 6(B)에서는 오존처리구에서 실험개시후 즉시

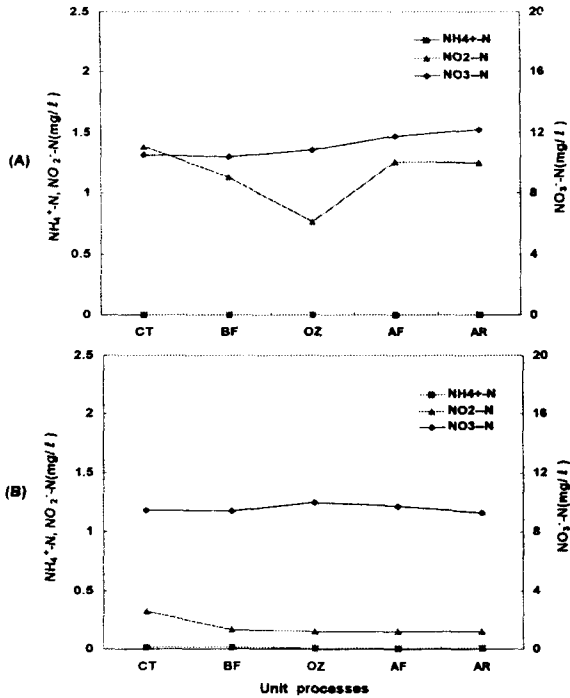
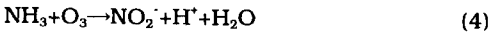


Fig. 7. Variation of inorganic nitrogen in each unit process at the circulation ratios [A:11cycle(3.5 l/min), B:16cycle(5.2 l/min)].

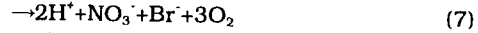
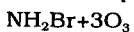
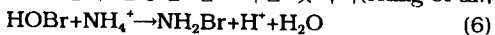
NO₂⁻-N의 농도가 급격한 증가경향을 나타내다가 약 1주일 이후부터 그 농도가 급격히 감소되는 특성을 나타내는 반면 대조구는 0.2mg/l 이하로 큰 변화없이 거의 일정하게 나타나고 있다.

그리고 Fig. 6(C)에서는 각 실험구에서 NO₃⁻-N의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보면 실험개시후 약 1주일 동안에는 NO₃⁻-N농도는 두 시스템간에 뚜렷한 차이를 나타내지 않았으나 약 1주일 이후부터 오존처리구에서 대조구에 비해 다소 낮은 NO₃⁻-N의 농도경향을 나타내고 있다.

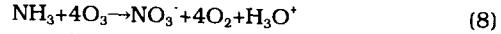
이와 같은 결과로 보아 실험개시 후 약 7일 동안은 오존처리구에서의 NO₂⁻-N농도가 대조구에 비해 높게 나타나고 있는데 이러한 경향의 원인은 실험초기단계에서는 높은 pH상태의 오존처리구에서 분자상 암모니아성 질소가 브롬이온이 관여하지 않는 상태에서 오존과의 반응을 하여 다음과 같은 질산화반응이 이루어지기 때문인 것으로 사려된다(이, 1995; 在野和生, 1979).



또한 다음의 (6)~(7)식에 나타낸 것처럼 브롬이온의 존재하에서도 오존산화에 의한 질산화반응이 일어나는데 이 반응은 암모니아와 차아브롬산(HOBr)이 반응하여 생성된 Monobromamine(NH₂Br)이 오존과 반응하여 질산화 반응을 일으키는 것이다(Haag et al., 1983).



그리고 전체 반응식은 (8)식과 같다.



그리고 실험개시 7일후부터 오존처리구에서는 NO₂⁻-N농도가 감소하였고 NH₄⁺-N농도가 대조구에 비해 전반적으로 낮은 것으로 보아 오존처리구에서는 암모니아성 질소가 오존에 의해 직접탈질되고 있음을 확인할 수 있었다.

3.5 재순환율에 따른 무기성 질소의 변화

Fig. 7은 본 순환여과시스템에서 순환율의 변화에 따른 각 단위공정에서의 무기성 질소(NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N)의 농도변화를 나타내었다.

Fig. 7(A)는 순환율이 11회전(3.5 l/min)이고, 오존 주입농도가 1mg/l 인 Run II-2에서는 각 단위공정에서 모두 암모니아성 질소가 검출되지 않았다. 그러나 아질산성 질소는 유입초기에 1.39mg/l 이었으나 생물막여과조(BF)를 거친 후 1.13mg/l, 그리고 오존반응조를 거친 후에는 0.77mg/l 으로 감소된 후 폭기조(AR)와 활성탄여과조(AF)를 거치면서 다시 1.24mg/l 로 증가되는 경향을 나타내었다. 그리고 질산성 질소는 유입초기에 10.5mg/l 에서 생물막여과조(BF)에서 10.4mg/l 로 감소된 후, 오존반응조(OZ), 폭기조(AR) 및 활성탄여과조(AF)를 거치면서 12.2mg/l 로 아질산성 질소에서와 같이 다시 증가되는 특성을 나타내고 있다.

그리고 Fig. 7(B)는 순환율이 16회전(5.2 l/min)이고, 오존주입농도가 1mg/l 인 Run II-3에서는 순환율이 보다 낮은 Run II-2에서와 같이 각 단위공정에서 암모니아성 질소가 거의 검출되지 않았다. 아질산성 질소는 유입초기에 0.32 mg/l 에서 생물막여과조(BF)를 거친 후 0.16mg/l 로 감소되었고, 오존반응조(OZ), 폭기조(AR) 및 활성탄여과조(AF)를 거치면서 약간의 감소경향을 나타내었다. 그러나 이때의 아질산성 질소의 농도범위는 Run II-2에서의 농도범위에 비하여 약 20% 정도의 아주 낮은 0.15~0.32mg/l 의 농도수준인데 비해서 질산성 질소는 모든 각 처리공정에서 9.3~9.9mg/l 범위에서 크게 농도변화를 나타내지 않았다는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 보다 낮은 재순환율의 조건에서 암모니아성 질소는 모두 불검출되었고, 아질산성 질소와 질산성 질소는 일시적인 감소 후 다시 회복되는 것에 비해서 보다 높은 순환율의 조건에서의 아질산성 질소의 특별한 감소의 원인은 순환율이 증가됨에 따라 제거대상의 질소산화물의 양은 일정함에 비해서 오존주입의 총부하량이 상대적으로 증가되었기 때문으로 판단되었다. 즉 처리대상의 사육수조수 중의 질소성분의 생물학적 산화와 탈질화에 의한 제거는 본 실험조건에서의 순환율의 증감과 큰 상관관계를 갖지 못하였으나, 오존에 의한 화학적 직접탈질화는 상대적으로 순환율의 증가와 함께 직접적인 양의 상관관계를 나타낸 것으로 사료된다.

이와 같은 사실은 브롬이온이 65mg/l 존재하는 해수중에서 오존에 의해 산화된 오존산화물과 브롬이온, 그리고 암모니아성 질소가 반응하여 암모니아가 직접탈

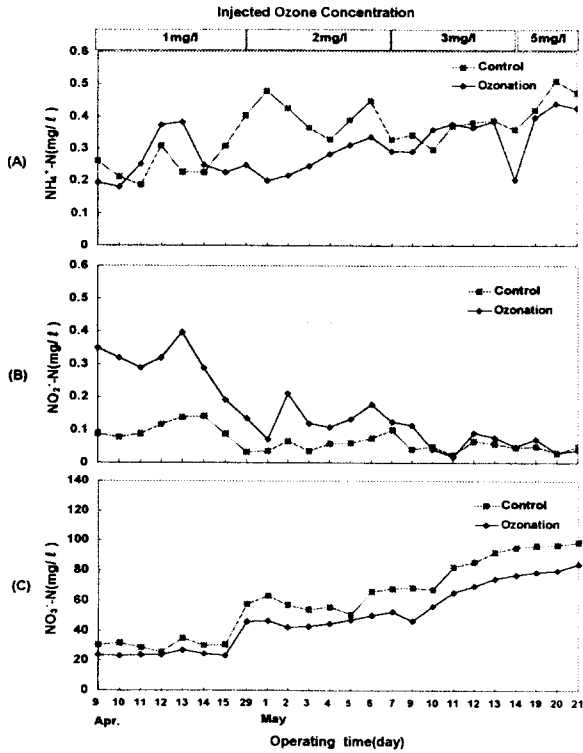
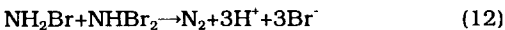
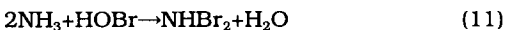
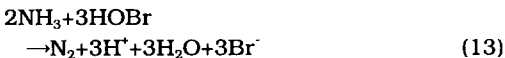


Fig. 8. Daily variation of inorganic nitrogen in two system at Run III. (A: $\text{NH}_4^+\text{-N}$, B: $\text{NO}_2^-\text{-N}$, C: $\text{NO}_3^-\text{-N}$)

질화되어 제거된다는 것으로 증명이 될 수 있으며 (Haag, et al., 1984). 오존산화물이 Hypobromous acid(HOBr)라고 한다면 암모니아성 질소의 화학적 직접탈질은 (9)~(12)식에 나타낸 반응에 의해 제거가 된다.



이와 같은 반응을 종합적으로 정리해 보면 (13)식과 같이 나타낼 수 있다.



여기에서 암모니아성 질소 1mg/l 를 제거하는데 필요한 이론적인 오존소모량은 (9), (10), (13)의 반응식으로부터 5.14mg/l 임을 알 수 있다. 그러나 실제 오존 1mg/l 를 주입했을 때 제거되는 암모니아성 질소는 그 이론적인 소모량과는 상당한 차이를 보이고 있다. 이것은 본 Run II의 실험조건에서는 오존처리구에 오존 1mg/l 를 주입을 했지만 암모니아성 질소와 반응하는 오존양은 1mg/l 보다 작고 나머지 오존은 기상(氣相) 잔류오존 파괴장치에서 파괴되거나 활성탄흡착에 의해 제거되었기 때문에 이론적인 양하고는 차이가 있는 것으로 파악된다.

이 등(1995)은 브롬이온이 존재하에서 오존에 의한

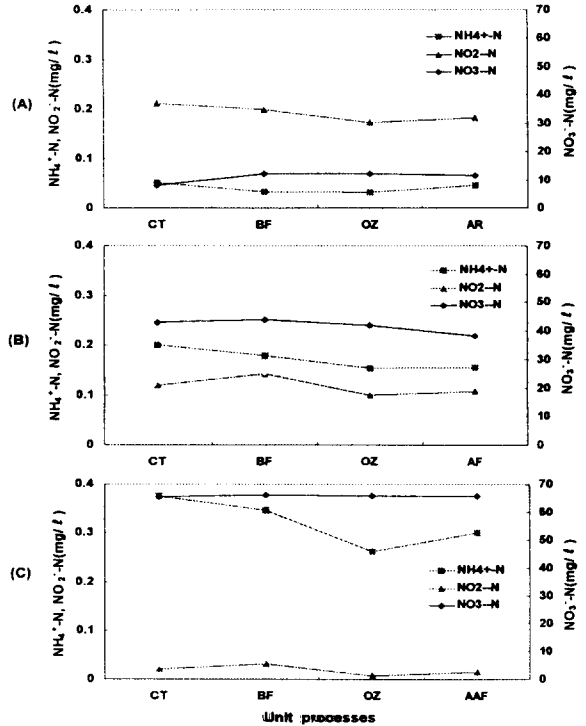


Fig. 9. Variation of inorganic nitrogen in each unit process by the increasing with injected ozone concentrations. (A: 1mgO₃/l, B: 2mgO₃/l, C: 3mgO₃/l)

암모니아성 질소의 탈질화 연구를 연속식 실험을 통해 살펴보았는데 이 연구에서는 오존접촉시간을 길게 함으로써 소비오존량이 증가하여 탈질효율이 커졌다고 보고하고 있다. 하지만 본 연구결과에서 순환율 11~16회전 (3.5~5.2 l/min)의 범위에서의 탈질은 이 등(1995)의 연구결과와 비교해볼 때 순환율의 증가에 따라 확연한 차이를 나타내지는 않았다. 이러한 것은 본 실험조건에서는 적정순환율을 정확히 도출하기에는 다소 무리가 있다고 판단되며, 이를 위한 연구는 앞으로 계속되는 연구에서 규명되어야 할 과제로 제시하고자 한다.

3.6 주입오존농도에 따른 무기성질소의 변화

Fig. 8은 오존처리구에 오존주입농도를 증가시킴으로써 대조구와 오존처리구 수조내에서의 무기성 질소의 경시변화를 나타내고 있다.

Fig. 8(A)은 대조구와 오존처리구에서의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 변화를 나타내고 있다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 실험초기에 오존처리구에서 오존 1mg/l 를 주입한 경우만 제외하고는 오존처리구에 비하여 대조구에서의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 조금 높은 값을 보이고 있다. 이것은 이 실험기간에 오존처리구에서의 넘치가 대조구에 비해서 투입사료량중의 먹이섭취율이 향상되었기 때문으로 사려된다.

Fig. 8(B)는 각 실험구에서의 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 농도변화를 나타내고 있다. 오존처리구에서의 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 실험초기에 대

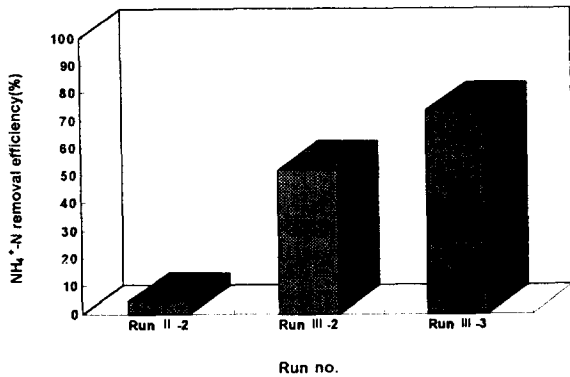


Fig. 10. Removal efficiency of ammonium nitrogen in ozonation reactor(OZ) with increasing injected ozone concentrations.

(Run II-2:1mgO₃/l, Run III-2:2mgO₃/l, Run III-3:3mgO₃/l)

조구와 비교해 최고 0.3mg/l 까지 높은 차이를 보였고 실험종료시에는 대조구에서의 NO₂⁻-N농도와 비슷한 값을 나타내고 있다. 그리고 대조구에서의 NO₂⁻-N농도는 오존처리구와 같이 큰 폭의 감소는 없고 0.1mg/l 정도의 일정한 값을 유지하였다.

그리고 Fig. 8(C)는 대조구와 오존처리구에서의 NO₃⁻-N의 변화를 나타내고 있다. NO₃⁻-N는 대조구와 오존처리구 모두에서 실험초기단계에서 보다 실험종료단계의 NO₃⁻-N농도가 상당히 높은 값을 나타내어 실험종료단계에 대조구에서는 최고 100mg/l, 오존처리구에서는 80mg/l로 대조구의 NO₃⁻-N가 오존처리구에 비해 약 20mg/l의 큰 차이의 농도를 보였다.

이와 같은 결과로 보아 오존을 주입한 오존처리구에서는 NH₄⁺-N가 조금씩 증가를 하고 있지만 대조구에 비해 다소 낮게 나타나고 있고, NO₂⁻-N는 점점 감소하여 실험종료시에는 거의 대조구와 비슷하게 나타나고 있는 것으로 보아 오존처리구에서 암모니아성 질소가 직접탈질되고 있음을 알 수 있었다. 하지만 본 실험조건에서는 오존주입농도가 비교적 저농도로 운전되었으며, 그 또한 오존반응기에서 오존분산관에 의한 기(氣)·액(液)접촉을 하도록 장치되어서 오존의 흡수효율이 비교적 낮았기 때문에 실험구 수조내의 암모니아성 질소를 전부 제거시키지 못하고 암모니아성 질소가 수조내에 잔류하여 나타나고 있다. 따라서 오존처리구에서의 암모니아성 질소를 전부 탈질시키기 위해서는 오존주입농도의 증가와 더불어 오존흡수효율을 보다 높일 수 있는 장치상의 개선이 요구되었다.

Fig. 9는 오존처리구의 각 처리공정(BF, OZ, AF, AR)에서 오존주입농도에 따른 무기성 질소의 변화를 나타내고 있다. Fig. 8(A), (B), (C)를 보면 전반적으로 생물막여과조(BF)에서는 미생물의 질산화반응에 의해 NH₄⁺-N는 감소하였고 NO₂⁻-N는 증가하는 추세를 보이고 있다. 그리고 오존반응조(OZ)에서는 NH₄⁺-N가 감소하였고 NO₂⁻-N는 오존산화에 의해 감소하였으며 NO₃⁻-N는 거의 일정한 것으로 보아 오존반응조(OZ)에서의 암모니

아성 질소가 직접탈질되고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 활성탄조(AF)와 폭기 및 pH 완충조(AR)에서는 NH₄⁺-N 제거는 보이지 않았다.

그리고 Fig. 10은 오존반응조(OZ)에서 오존주입농도를 1, 2, 3mg/l로 단계적으로 주입한 경우 암모니아성 질소의 제거효율을 나타내고 있다. 그림에서 보면 오존반응조(OZ)에서의 NH₄⁺-N의 제거효율은 각각 4.5, 52.0, 73.5%로 오존주입량을 증가할수록 암모니아성 질소의 탈질도 커짐을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 13에서 오존처리구에서의 NH₄⁺-N 농도가 증가형태를 보이고 있는 것으로 보아 오존반응조(OZ)에서 제거되는 NH₄⁺-N 농도보다도 수조내에서의 사육어의 배설물과 사료잔재물에 의해 생성되는 NH₄⁺-N농도가 보다 높아 결국은 수조내의 NH₄⁺-N농도가 증가추세를 보이고 있는 것으로 판단되었다.

이와 같이 브롬이온이 존재하는 해산어 양식수중의 암모니아성 질소의 탈질량은 주입오존농도에 비례함을 확인하였다. 그리고 NH₄⁺-N의 탈질은 수중의 브롬이온과 오존, 암모니아성 질소가 반응하여 (6)~(13)식과 같은 반응에 의해서 일어나는 것으로 사려된다.

따라서 앞으로의 연구에서는 사육수중에 존재하는 유기물질을 제거하는데 필요한 오존주입량의 평가, 그리고 오존을 이용하여 암모니아성 질소를 제거할때 생성되는 오존산화물 특히 브롬산염 등의 분석을 통하여 탈질의 정량적인 평가와 함께 암모니아성 질소의 탈질기구의 보다 정확한 해석이 이루어져야 하겠다.

4. 결 론

해산어 순환여과양식시스템개발을 위한 연구의 일환으로써 오존을 이용한 사육해수중의 암모니아성 질소의 탈질화 연구를 실험실적 순환여과시스템을 이용하여 수행한 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 본 순환여과시스템에 의한 사육수질의 T-N의 경시변화를 분석한 결과로부터 생물막여과와 오존처리수가 사육수 수질의 뚜렷한 정화효과를 나타내었다.

2) 사육수질의 TIN 분석결과로부터 오존처리구에서의 암모니아성 질소가 오존에 의해 직접탈질되고 있음을 확인하였다.

3) 재순환율에 따른 사육해수중의 무기성질소의 변화를 분석한 결과로부터 재순환율의 증가(11~16회전)에 따라 오존에 의한 화학적 직접탈질화는 양(+)의 상관관계를 나타내었으나 상대적으로 생물막여과에 의한 생물학적 산화와 탈질화는 뚜렷한 상관을 나타내지 않았다.

4) 오존주입농도 1~3mg/l의 범위에서 오존주입량의 증가에 따라 사육해수중의 암모니아성 질소의 제거효율은 뚜렷한 양(+)의 상관관계를 나타내었다.

참 고 문 헌

- 김인배, 1980, 순환여과식 사육수 재사용 방법에 의한 pilot 규모의 어류양식시험, 한국수산학회지, 13(4), 195~206.
이현동, 1995, 브롬축매와 휴믹산 존재하에서 오존산화

- 에 의한 암모니아성 질소의 직접탈질에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 17(11), 1089~1106.
- 在野和生, 1979, 水産 養殖と水, セイエティスト社, 70~97.
- 허목, 강봉래, 1995, 생물막여과법에 의한 육상수조식 양식장 배출수 처리(Ⅰ), *한국수처리기술연구회지*, 3(2)
- 허목, 강봉래, 1995, 생물막여과법에 의한 육상수조식 양식장 배출수 처리(Ⅱ), *대한환경공학회지*, 17(10)
- 허목, 1995, 양식장 배출수 처리방법에 관한 연구, *수산청*
- 厚生省生活衛生局, 1985, 上水試験方法, 日本水道協會, 327~331.
- Dupree, H. K., 1981, An overview of the various techniques to control infectious disease in water supplies and in water reuse aquacultural system, *Proceedings, Bio-Engineering Symposium for Fish Culture*, 83~89.
- Haag, W. R., and J. Hoigne, 1983, Ozonation of bromide containing waters; Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environ. Sci. Technol.*, 17(5), 264~267.
- Hirayama K., 1966c, Influences of nitrate accumulated in culturing water on *Oztopus vulgaris*, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 32, 105~111.
- Langlais, B., D. A. Reckhow and D. R. Brink, 1991, Ozone in water treatment application and engineering, *AWWAKF Cooperative Report*, Lewis Publisher, Chelsea, Mich., 190~213.
- Ozawa, T., H. Yotusmoto, T. Kobayashi, H. Kawashara, H. Ono and H. Horike, 1990, Application of ozone to closed loop aquaculture, *Proceedings of the 1991 IOA and 10th Ozone World Congress*, 2, 471~482.