

碩 士 學 位 論 文

電氣分解 處理에 의한 養殖場 排出水의  
水質特性에 관한 研究



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

姜 文 弼

碩 士 學 位 論 文

電氣分解 處理에 의한 養殖場 排出水의  
水質特性에 관한 研究



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

姜 文 弼

2001.12

# 電氣分解 處理에 의한 養殖場 排出水の 水質特性에 관한 研究

指導教授 李 容 斗

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2001년 12월



濟州大學校 産業大學院  
제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY  
建設環境工學科

姜 文 弼

姜文弼의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2001년 12 월

委員長 오 윤 근 ㉠

委 員 조 은 일 ㉠

委 員 이 용 두 ㉠

# 목 차

목 차	i
Summary	iv
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	3
1. 유기물 제거 기작	3
2. 암모니아 제거 기작	6
3. 염소의 전기분해	13
4. 잔류염소 제어 공정	15
III. 실험장치 및 방법	17
1. 실험장치	17
2. 실험방법	18
IV. 결과 및 고찰	19
1. 회분식실험	19
1) 전류밀도에 따른 $COD_{Mn}$ 제거	19
2) 전류밀도에 따른 암모니아 제거	19
2. 연속실험	24
1) 유기물질 농도 변화	24
2) 암모니아 농도 변화	26
3) 잔류염소 생성	29
3. 잔류염소 제어	30
V. 결 론	32
VI. 참고문헌	34

## List of Tables

Table 1. Component analysis of extruded pellet .....	18
Table 2. Characteristics of raw water .....	18
Table 3. Variation of COD <sub>Mn</sub> removal and free chlorine with HRT .....	20



## List of Figures

Fig. 1. The scheme of pollutant removal pathway in electrochemical oxidation process. ....	6
Fig. 2. Distribution of HOCl and OCl <sup>-</sup> in water at indicated pH level and temperature. ....	8
Fig. 3. Schematic diagram of electrolytic cell. ....	17
Fig. 4. COD <sub>Mn</sub> removal rate according to current density. ....	20
Fig. 5. Ammonia removal rate according to current density. ....	22
Fig. 6. Variation of free chlorine concentration according to current density. ....	22
Fig. 7. Variation of pH according to current density. ....	23
Fig. 8. Variation of COD <sub>Mn</sub> concentration. ....	24
Fig. 9. Variation of SS concentration. ....	25
Fig. 10. Relationships between COD <sub>Mn</sub> removal and free chlorine products. ....	25
Fig. 11. Variation of ammonia concentration. ....	26
Fig. 12. Relationships between ammonia removal and free chlorine products. ....	27
Fig. 13. Variation of pH. ....	27
Fig. 14. Relationships between ammonia removal and pH. ....	28
Fig. 15. Relationships between ammonia removal and alkalinity ....	28
Fig. 16. Variation of residual chlorine. ....	29
Fig. 17. Removal rate of residual chlorine. ....	30

# A study on the Water Quality characteristics of Aquacultural Effluents by Electrolysis

Moon-Pil Kang

DEPARTMENT OF CONSTRUCTION AND ENVIRONMENTAL  
ENGINEERING GRADUATE SCHOOL OF INDUSTRY  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

(Supervised by Professor Yong-Doo Lee)



This study was carried out to test the feasibility of electrochemical method in the treatment of aquacultural effluent and to determine the optimal conditions of operating parameters including applied voltage and reaction time. In electrolysis, dioxide iridium coated titanium( $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ ) and stainless steel plate were used for anode and cathode respectively. Possible optimum range for these operating variables are experimentally determined.

In experiment of batch system,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  removal rate were 32.8%, 44.6% and 57.0%. And removal rate of ammonia were 62.0%, 70.4% and 79.1%. when electrical density were  $35.71\text{A}/\text{m}^2$ ,  $71.42\text{A}/\text{m}^2$  and  $107.14\text{A}/\text{m}^2$ . It was observed that the removal rate of organic matters and ammonia is proportionate to the current density and the retention time.

In experiment of continuous system, variation of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , SS and ammonia were respectively 25.8~10.2, 29.3~15 mg/l and 3.57~0.73 mg/l. when the removal of organic matters and ammonia is conducted at the same time, oxides such hyperchloric ions interfere the process of 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.





# I. 서 론

육상시설을 이용하는 양식은 날씨나 해황 변동의 영향을 직접 받지 않는다는 이점이 있어 1970년대 후반부터 보급되기 시작하였다.

이와 같은 육상 수조식 양식 산업이 지역경제의 성장과 수산업의 발전에 기여하는 바가 큰 것이 사실이지만 양식장 배출수에 의한 연안 환경오염문제 또한 중요한 문제로 대두되고 있는 실정이다. 일반적인 육상 양식시설은 넓은 부지와 다량의 해수를 이용한 사육방식이기 때문에 유지 관리면에서 비경제적이며, 배출수는 그 수량이 막대하고, 오염물질 배출농도의 변화폭이 대단히 크다는 점 등의 제한요인들에 의하여 기존의 통상적인 물리·화학적, 생물학적인 폐수처리공법의 도입이 거의 불가능한 특성을 가지고 있다. 또한 연근해역의 해수를 사용하므로 어류의 성장에 알맞은 수온을 유지하는 데 어려움이 있으며 연근 해역의 오염에 직접적인 영향을 받게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로 해수를 재 이용하여 어류를 고밀도로 사육하는 순환여과식 양식법이 최근에 활용되고 있다(허 등, 1995; 윤 등, 1999)

고밀도 양식장의 사육조는 어류의 양에 비하여 면적이 좁기 때문에 인위적인 환경관리가 쉽고, 목적에 따라 생산성 증대를 위한 수온 등 일부 환경요인의 조절이 가능하여 자연환경에서는 양식이 불가능하거나 생산성이 낮은 어류를 대량 생산할 수 있다는 이점이 있다. 그러나, 이러한 폐쇄적 양식장은 비교적 좁은 사육조에서 많은 어류를 수용하므로 어류의 활동에 의한 수질 등 환경요소의 변화를 가져오기 쉽고, 또 양식 어류의 밀도가 높아짐에 따라 노폐물의 축적이 심각한 문제점으로 대두되고 있다. 사육조내에서는 어류의 대사 배설물이나 먹고 남은 찌꺼기 등이 여러 가지 현탁물질로 부유하고 있으며 이들 고형물질이 분해되는 과정에서 생성되는 암모니아는 수중생물에 대하여 강한 독성을 야기시켜 큰 문제점으로 부각되고 있다(이 등, 1993; 윤 등, 1999)

양식장 배출수의 암모니아를 제거하는 방법으로 전기분해법을 적용하는 것이 가능하다고 알려져 있다. 전해분해를 해산어 양식장 배출수의 암모니아 제거에 적용할 경우 해수 자체가 전해질 역할을 하기 때문에 따로 전해질을 첨가할 필요가 없으며, 전기

분해에 의한 암모니아 제거속도가 다른 방법에 비해 처리시간이 짧고 처리장치의 소형화가 가능하며 부수적으로 살균효과도 기대할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 발생하는 염소로 인해 어류의 성장에 악영향이 미칠 수 있다.

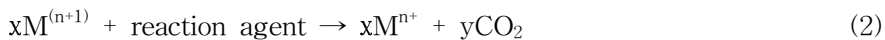
따라서, 본 연구에서는 전기분해법을 이용하여 전류밀도 및 체류시간에 따른 양식장 배출수의 유기물 및 암모니아 제거 특성과 연속실험을 통해 처리수를 순환시켰을 때의 수질특성을 파악하고자 한다. 그리고, 전기분해 처리수의 재사용 가능성을 파악하기 위해 공기주입 및 활성탄 여과를 통하여 잔류염소의 제거효율을 검토하였다.



## II. 이론적 고찰

### 1. 유기물 제거 기작

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)



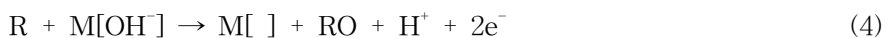
유기물질의 전기분해는 양극에서 산화되지만 물의 전기분해에 의한 수산화 이온이 전극표면에 흡착되어 유기물을 산화하는 직접산화와 염소의 전기분해에 의해 생성된 차아염소산 등의 중간산물에 의한 간접산화로 구분할 수 있다.

#### 1) 직접산화

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

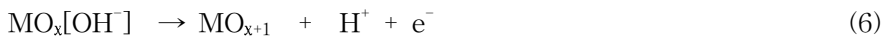
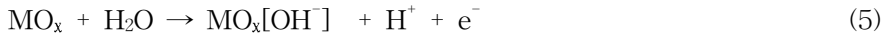


전극표면에 흡수 병합된 수산화 이온에 의해 유기물질이 산화되며, 이 반응은 식(4)과 같으며 높은 전류밀도의 산성용액에서 잘 진행되며 식 (4)과 같다 (Andre, 1995)

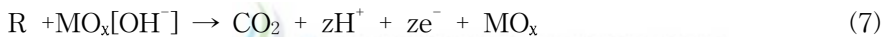


여기서 RO는 계속적으로 형성되는 수산화 이온에 의해 산화된 유기물질이며 수중에서 양극방전을 계속한다.

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



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

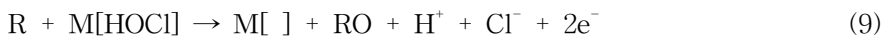


## 2) 간접산화

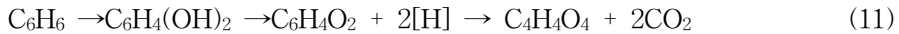
간접산화로 제거되는 유기물질의 전기화학반응은 식 (8)과 같이 전기분해 중 염소의 양극산화가 동시에 발생하며 차아염소산이 전극표면에 형성된다(Israilides 등, 1997).



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

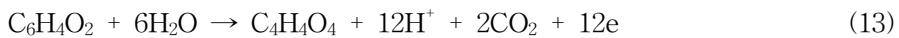
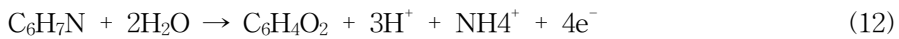


또한 양극 손실반응에 의하여 발생하는 산소의 중간단계로서 생성되는 발생기 산소는 강력한 산화력을 지니고 있어 폐수 중에 함유한 유기물질인 아미노산이나 벤젠 유도체 등을 식 (10), (11)과 같이 산화·분해할 수 있다(日本工業用水協會, 1977).

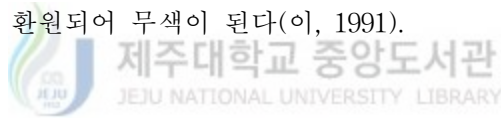


Kirt 등(1985)은 Aniline의 전기분해 과정을 아래와 같이 나타내었다.

Benzoquinone로 산화되었다가 계속하여, 이산화탄소로 산화되는데 양극손실반응의 산소발생 반응과 경쟁관계에 있으며 높은 산소 과전압에서 산소발생보다 우선적으로 반응한다.

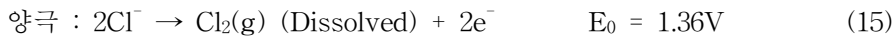


그리고 음극에서 발생하는 수소에 의하여 수중의 유기물질이 환원되기도 하며 산화형 색소 등은 쉽게 환원되어 무색이 된다(이, 1991).



## 2. 암모니아 제거 기작

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.

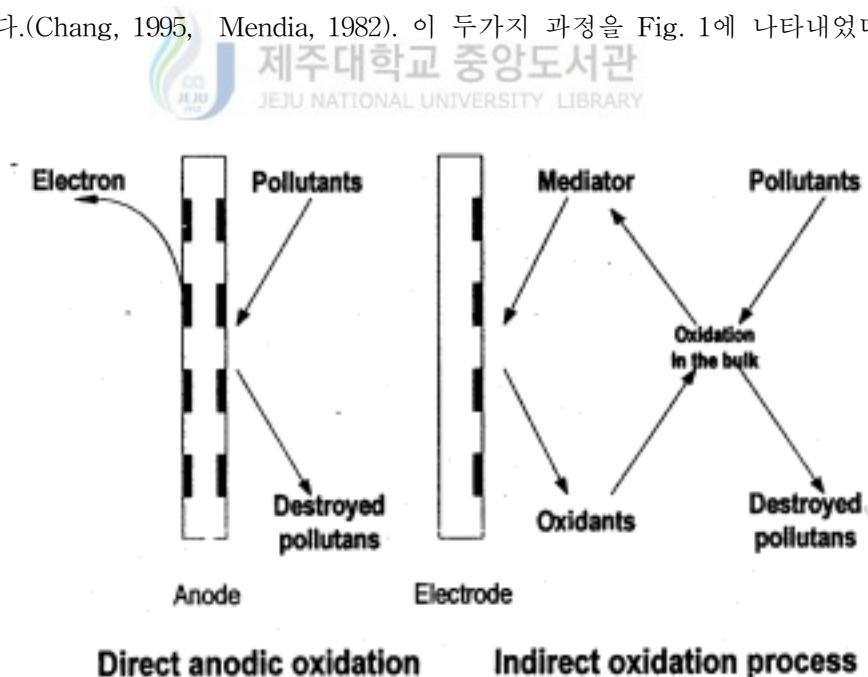


Fig. 1. The scheme of pollutant removal pathway in electrochemical oxidation process (Chang , 1995).

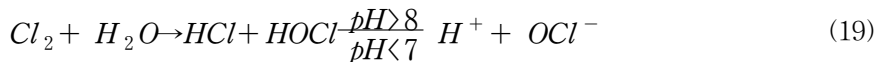
직접양극 산화과정에서 오염의 분해과정은 우선 양극 표면에 오염물질이 흡착되고 이후 양극의 전자전달반응에 의하여 분해된다. 간접적 산화과정에서는 차아염소산 또는 산화된 금속이온과 같은 산화력이 강한 물질이 전기화학적 반응에 의해 생성되어 오염물질을 분해하게 된다. 전해반응에 의한 암모니아 제거는 간접산화반응으로서 파과점 염소주입법의 메카니즘과 동일한 것으로 알려지고 있다(Chang, 1995).

전해반응에 의한 암모니아 제거 메카니즘은 다음과 같이 진행된다.

### 1) Break-point chlorination

차아염소산염을 이용하여 암모니아를 산화시키는 메카니즘은 중간 생성물인 클로라민을 형성하고, 최종적으로 질소가스로 산화시키는 것이다.

전해반응에 의해 생성된 염소가스와 물이 반응하여 차아염소산(HOCl)을 형성하는 반응식은 식 (19)와 같다(홍, 2000). 차아염소산(HOCl) 및 차아염소산 이온(OCl<sup>-</sup>)의 비율은 온도 및 pH에 따라 다르게 나타나는데 온도 및 pH에 따른 차아염소산과 차아염소산 이온의 비를 Fig. 2에 나타내었다.



차아염소산은 폐수내에서 암모니아와 반응하여 모노클로라민과 디클로라민, 트리클로라민을 생성하게 된다. 이러한 반응은 pH, 온도, 반응시간, 초기염소 대 암모니아 비에 따라 좌우된다. 모노클로라민과 디클로라민은 pH가 4.5~8.5범위에서 형성된다. pH 8.5 이상에서 모노클로라민이 주종을 이루고, pH 4.5이하에서는 트리클로라민이 생성된다. 만일 첨가된 염소의 양이 파과점에 도달하는데 필요한 양 이상이고 pH가 7~8정도이면 중간생성물로 생성된 모노클로라민은 산화하여 질소가스로 바뀌게 된다.

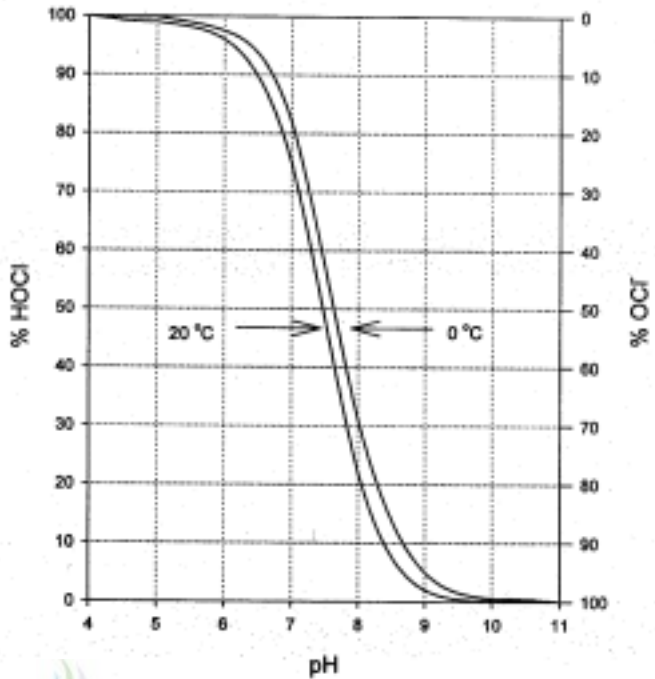
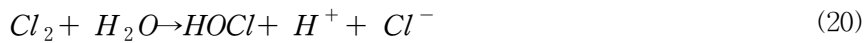


Fig. 2. Distribution of HOCl and OCl<sup>-</sup> in water at indicated pH level and temperature.

클로라민의 생성 반응은 다음 식 (20)~(23)과 같이 진행된다.



Chapin(1929)에 의해 수용액에서 3가지 클로라민은 pH에 따라 형성되는 것으로 알려져 있다.



## 2) 모노클로라민 반응(Monochloramine reaction)

과과점 염소반응에 의한 모노클로라민과 디클로라민의 생성반응은 pH, 온도, 시간, 초기 Cl : NH<sub>3</sub>비에 의존도가 높다. 일반적으로 높은 Cl : NH<sub>3</sub> 비와 낮은 온도, 낮은 pH는 디클로라민 형성에 유리하다(Alabaster 등, 1982). 모노클로라민과 디클로라민의 생성은 암모니아에 대한 염소의 무게비가 5 : 1에서 10 : 1의 범위와 유리염소가 과잉으로 존재할 경우 가장 생성이 잘 되는 것으로 알려져 있다. 유리염소가 암모니아와 반응하여 모노클로라민을 생성하는 반응식은 식 (24)과 같다.



이 반응은 pH 7~8에서 Cl : NH<sub>3</sub> 비가 5 : 1 무게비 이하일 때 일어난다. 이 식의 반응속도상수는 pH에 영향을 크게 받고, pH 8.3에서 가장 큰 값을 가지며 그 이하 및 이상의 pH에서는 반응속도가 감소한다.



## 3) 디클로라민 반응(Dichloramine reaction)

### (1) 생성반응

디클로라민의 생성반응은 pH 7~8 및 Cl : NH<sub>3</sub> 비가 10 : 1 무게비에서 일어난다.

모노클로라민의 가수분해 과정에서 발생하는 HOCl이 모노클로라민과 반응하여 디클로라민을 형성한다.

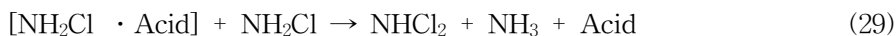


↓



식 (25)~(27)는 pH에 영향을 받지 않는 1차 반응과 pH에 영향을 받는 2차 반응으로 분류된다. 2차 반응은 산성의 조건에서 빠르게 진행하고, 반응식은 식 (28), (29)와 같

다.



식 (28)의 반응속도는 식 (24)에 비해 훨씬 느리게 진행되며 경쟁적인 반응을 하게 된다.

## (2) 분해반응

디클로라민의 분해반응은  $\text{OH}^-$ 의 이온강도에 의존한다. 먼저 디클로라민이 약산으로 이온화된다.

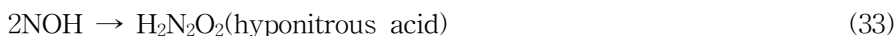


다음  $\text{OH}^-$ 와 반응하는 두가지 경로로 진행된다.



디클로라민 분해반응에서는 중간생성물로 NOH가 생성되며, NOH의 생성은 초기 암모니아 농도,  $\text{Cl} : \text{NH}_3$  비, pH, 온도, 유기물질 등의 영향을 받는다. 식 (32)에서 생성된 NOH 분해반응은 아래의 3가지 경로에 의해 분해가 진행된다.

### ① 최종생성물 : $\text{N}_2\text{O}$



Hyponitrous acid가 아산화질소로의 분해로 식 (38)과 같이 느리게 진행된다.

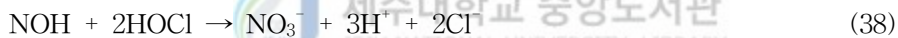
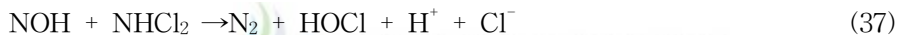
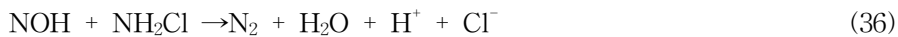


위의 반응으로 진행될 경우 1M의 질소가 산화될 때 2M의 염소가 소요됨을 알 수 있다. 그러나 Morris는 이 반응이 진행되는 동안 염소가 2M 이하로 소요되며 최종 생성물은 N<sub>2</sub>라고 보고하였고, Press (1972)등은 폐수내 암모니아 제거시 요구되는 염소는 2M 이하이며 최종생성물로써 N<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCl<sub>3</sub> 라 보고하였다.

②최종생성물: N<sub>2</sub>



식 (35)의 반응은 중간생성물인 NOH를 포함하는 다음 식 (36)~(38)의 3가지 경쟁적인 반응으로 진행된다.



③과량의 유리염소가 존재

과량의 유리염소가 존재할 경우 식 (39)와 같이 진행되며 최종생성물로 NO와 HCl이 생성된다.



3)트리클로라민 반응(Trichloramine reaction)

pH 7~8 및 Cl : NH<sub>3</sub> 비가 15 : 1 무게비 일 때 일어나는 반응으로 식 (40)에 나타내었다.

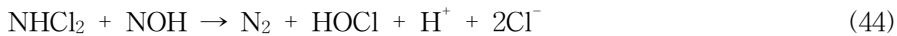
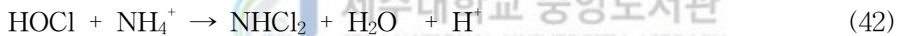


트리클로라민은 pH가 5이하로 떨어진 경우에는 동일한 Cl : NH<sub>3</sub> 몰비에서도 생성된다. pH가 3이하로 낮아지면 트리클로라민의 생성속도는 크게 증가된다. 이는 pH 3 이하에서 존재하는 Cl(aq)의 디클로라민에 대한 반응성이 HOCl의 생성속도보다 매우 크기 때문이다.

트리클로라민 생성의 역반응은 주로 pH가 7이상일 때 일어난다. 그 반응속도 상수는  $3.2 \times 10^{-5} (1 + 5.88 \times 10^{-5}[\text{OH}^-])$ 이다.



트리클로라민은 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 (42)~(44)과 같이 나타낼 수 있다(Lin 등, 1997).



### 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.

#### 1) 음극 손실반응

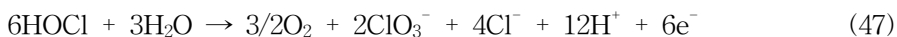
차아염소산과 차아염소산 이온의 음극손실은 식 (45), (46)와 같이 음극에서 발생한다.



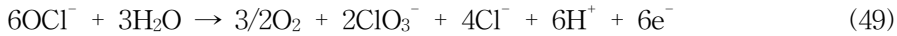
이들 이온의 일반적으로 알려진 비율에 따르면 차아염소산 이온은 염소산염보다 쉽게 환원된다. 따라서 음극손실은 음극표면을 향한 차아염소산 이온의 확산에 지배를 받는다. 그러나 중요한 변수로 작용하는 차아염소산 이온의 농도와 pH는 조정되지 않는다 (Hammer and Wranglen, 1964)

#### 2) 양극 손실반응

차아염소산의 양극손실반응은 다음과 같으며 1.5M의 산소가 방출되고 염화이온과 염소산염의 형성을 동반한다. 또한 양극에서 물이 전기분해되어 1M의 산소를 방출한다(Hammer and Wranglen, 1964; Czarmetzki and Janssem, 1992)



차아염소산 이온의 손실반응을 식 (49)와 같이 표현하였으며 산소와 염화이온 및 염소산염의 형성은 동일하다(Kelsall 등, 1984, Krstajic 등, 1987 및 Czarmetzki와 Janssem1992).



전해액에서 손실반응은 다음과 같이 차아염소산과 차아염소산 이온이 반응하여 1M의 염소산염과 2M의 염화이온이 발생한다(Hammer와 Wranglen, 1964; Kelsall 등, 1984; Krstajic 등, 1987; Czarmetzki와 Janssem, 1992).



이 반응은 고온에서는 차아염소산보다 염소산의 생성이 잘되므로 고온에서는 적합하지 않고 40~50℃의 온도에서 반응하는 것이 적합한 것으로 평가되고 있다.

#### 4. 잔류염소 제어 공정

##### 1) 활성탄에 의한 탈염소 공정

활성탄은 상수와 폐수처리에서 흡착제로 사용하며 분말활성탄(PAC)과 입상활성탄 두 가지 형태로 사용된다. 분말형 활성탄은 water slurry로써 맛과 냄새를 제거하는 공정에 주로 사용되고 있으며, 분말형 활성탄의 탈염소 실험결과 탄소와 염소의 반응이 약 10% 정도로 보고되고 있다. 입상 활성탄은 상수처리에서 여과조의 여과매체로 널리 사용되고 있으며, 탈염소제로서 효과적으로 나타났다(White, 1992 ; Lee 등, 1998 ; Lee, 1997 ; Snoeyink, 1997 ; Oh and Wang, 1997).

유리염소와 활성탄과의 반응(Oh and Wang, 1997 ; Snoeyink et al., 1974) :



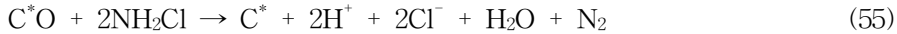
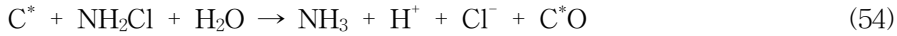
여기서  $C^*$ 와  $C^*O$ 는 활성탄과 탄소의 표면에 산소가 결합된 것이다. 만약 많은 양의 HOCl이 탄소와 반응한다면 표면에 결합된 산소가 CO나 CO<sub>2</sub>로 배출될 것이다. 이러한 반응을 이론적으로 정리하면 식 (53)와 같다.



이 반응에서 1개의 chlorine이 0.00845개의 탄소를 소모한다. 그 이유는 염소의 전환에 관한 최종반응에 GAC가 CO<sub>2</sub>로 되기 때문에 더 이상 재생이 불가능하기 때문이다.

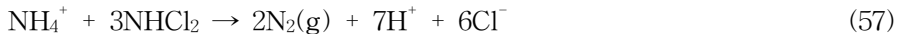
결합잔류염소와 활성탄과의 반응은 다음과 같다.

모노클로라민과 활성탄의 반응은 다음 식 (54)와 같다.(Montgomery, 1985 ; White, 1992 ; Baker, 1973 ; 윤, 1995).



식 (54), (55)에서 알 수 있듯이 모노클로라민은 활성탄과 반응하여 NH<sub>3</sub>로 재 전환되는 단점이 일부 발생할 수 있으나 염소 처리시 pH는 6.0-7.0정도로 낮아지므로 대부분 디클로라민으로 전환된다. 따라서 모노클로라민의 NH<sub>3</sub>로의 환원반응은 최소화된다고 볼 수 있다.

디클로라민과 활성탄의 반응은 다음과 같다.



디클로라민과 활성탄의 반응은 다른 염소 종류보다 매우 빠르다. 여러 가지 염소 종류와 활성탄과의 반응속도는 NHCl<sub>2</sub> > HOCl > OCl<sup>-</sup> > NH<sub>2</sub>Cl의 순서를 갖는다 (Montgomery, 1985 ; White, 1992 ; Baker, 1973).

클로라민은 인력의 감소로 GAC에 흡착되고 포화된다. 클로라민의 포화시점에서 파괴가 일어나고 탄소는 재생된다. 유리염소와 클로라민 둘 다 탄소에 의한 흡착이지만 HOCl은 CO<sub>2</sub>를 생성시키기 위한 반응이고, 클로라민은 인력의 감소로 인한 흡착이므로 클로라민은 탄소의 활성능력을 저감하지만 HOCl은 파괴시킨다.

## 2) Aeration에 의한 탈염소 공정

탈기와 라군은 탈염소의 공정으로 많이 알려져 있다. HOCl의 경우 탈기로 제거되지 않는 반면 pH 8.5이상에서는 OCl<sup>-</sup>로 전환되어 강한 염소냄새를 발생하며 제거된다. 클로라민은 탈기로 제거가 되는데 모노클로라민이 10-15%, 디클로라민은 20%가 제거된다. 트리클로라민은 약간의 탈기에도 거의 제거된다(이, 2000).



### III. 실험장치 및 방법

#### 1. 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치는 Fig. 3과 같다. 전해조는 장방형 전해조로서 5mm 두께의 아크릴을 이용하여 가로×세로×높이가 100×120×450mm로 제작하여 전체 용적 5.4ℓ 중 유효부피를 3.0ℓ로 하였다. 극판 아래 배출수 유입부분을 5cm로 두고 교반기를 이용하여 혼합하였다. 전력공급은 최대 전압 30 Voltage, 전류 3 Ampere의 D.C. Power supply를 사용하여 전류밀도를 35.71A/m<sup>2</sup>, 71.42A/m<sup>2</sup>, 107.14A/m<sup>2</sup>으로 조절하여 공급하였다. Fig. 3에서 회분실험의 경우는 우측부분만 활용하였고 연속실험의 경우는 전체를 활용하였다.

양극판(Anode)은 염소가스 발생 및 극판의 전자방출로 유발되는 극판 부식을 방지하기 위해 티타늄(Ti)에 이산화이리듐(IrO<sub>2</sub>)을 전착한 불용성 극판(Dimensionally Stable Anode, DSA)으로 하고, 음극판(Cathode)은 스테인리스 스틸판을 사용하였다. 양극판과 음극판의 면적은 280cm<sup>2</sup>(28cm × 10cm)로, 극판의 두께는 0.1cm로 제작하였으며, 전극판의 간격은 20mm로 하였다.

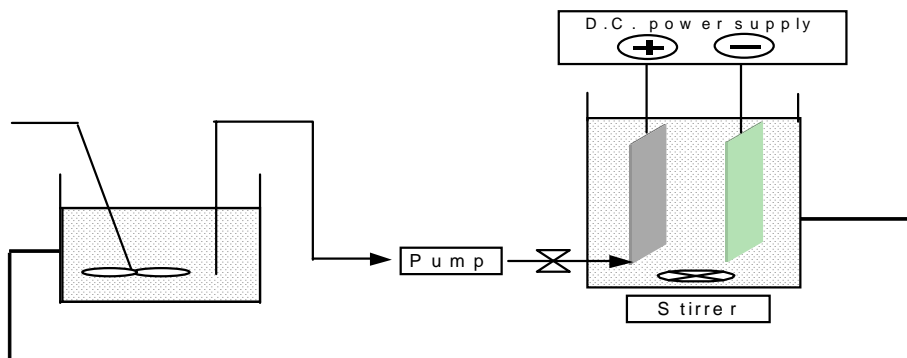


Fig. 3. Schematic diagram of electrolytic cell.

## 2. 실험방법

양식장 배출수를 분석하기 위해 해수를 채수하여 사료를 해수 1ℓ에 MP(Moist Pellet)사료 0.8g을 넣어 사용하였다.

첫 번째 실험은 회분식 실험으로 전류밀도와 체류시간의 변화에 따른 오염물질의 제거 특성을 비교하였다. 체류시간은 2, 4, 6, 8, 10 분이고, 전류밀도는 35.71, 71.42, 107.14A/m<sup>2</sup>으로 변화시켰다.

두 번째 실험은 배출수를 순환시켰을 때 수질변화를 파악하기 위해 Fig. 3과 같이 재순환시스템을 이용하여 실험을 실시하였다. 유속은 2ℓ/min으로 조정하였고, 실험은 상온에서 이루어졌으며 전해조를 통과한 시료는 60ℓ의 수조로 되돌아오게 하였다.

본 실험에 사용된 MP사료는 생사료와 배합사료를 말하는데 배합사료의 조성성분은 Table 1과 같고, 원수의 수질은 Table 2에 나타내었다.

분석항목은 pH, COD<sub>Mn</sub>, SS, 알칼리도, T-N, T-P는 수질오염공정시험법에 의해 측정을 하였고, 총 잔류염소, 유리잔류염소는 DPD ferrous titrimetric 법에 의해 측정하였다.

Table 1. Component analysis of Extruded pellet( Cheil Jedang)

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

Table 2. Characteristics of raw water (unit : mg/l)

Item	pH	SS	COD <sub>Mn</sub>	T-N	NH <sub>4</sub> -N	T-P
Average	7.52	29.25	25.82	6.62	3.57	3.1

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 회분식 실험

#### 1) 전류밀도에 따른 COD<sub>Mn</sub> 제거

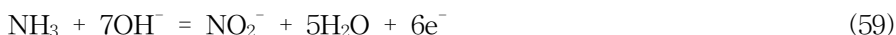
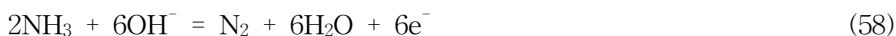
Fig. 4는 체류시간을 2~10분으로 변화시키고, 전류밀도를 35.71~107.14 A/m<sup>2</sup>까지 변화시켰을 때 COD<sub>Mn</sub> 제거율을 나타내고 있고, Table 3은 전류밀도 및 체류시간에 따른 COD<sub>Mn</sub> 제거율과 유리잔류염소의 농도를 나타내고 있다.

처리 전 초기 COD<sub>Mn</sub> 농도는 24.42mg/l이며 HRT가 10분 일때 COD<sub>Mn</sub>의 제거율은 전류밀도가 35.71A/m<sup>2</sup>, 71.42A/m<sup>2</sup>, 107.14A/m<sup>2</sup>일 때 각각 32.8%, 44.57%, 57.0%로서 전류밀도가 높을수록 COD<sub>Mn</sub>의 제거율도 높았으며, 처리후의 유리잔류염소 농도도 각각 27.1mg/l, 56.2mg/l, 106mg/l로 증가하였다. 이 결과는 Chiang 등(1995)이 침출수를 전기분해한 실험에서 전류밀도가 증가함에 따라 유리염소의 증가로 COD<sub>Mn</sub>의 제거율이 증가한다는 보고와 일치하고 있다.

#### 2) 전류밀도에 따른 암모니아 제거

전해반응에 의해 암모니아가 제거되는 것은 아래에 제시한 두 가지 경우로 나누어 생각할 수 있다.

즉, 첫 번째 경우는 수산화나트륨을 전해질로 한 Muller와 Spitzer의 연구에서처럼 OH<sup>-</sup>기에 의한 반응이다.



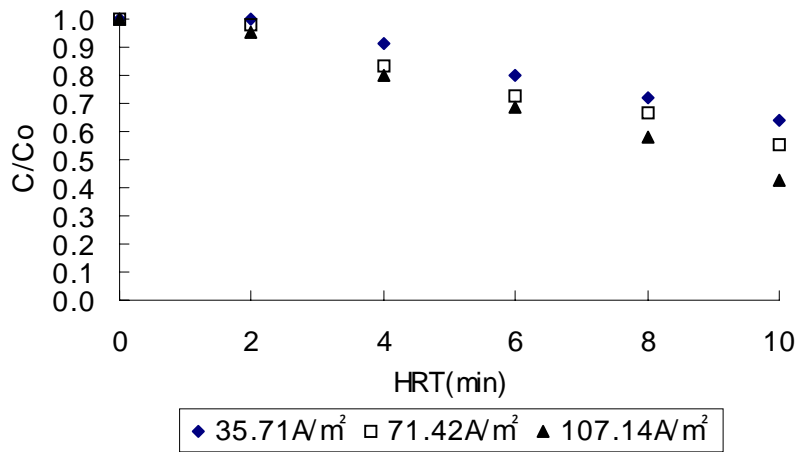


Fig. 4. COD<sub>Mn</sub> removal rate according to current density.



Table 3. Variation of COD<sub>Mn</sub> removal and free chlorine with HRT

		HRT(min)				
		2	4	6	8	10
35.71 (A/m <sup>2</sup> )	Removal rate(%)	0.072	8.66	19.68	28.64	32.78
	Free chlorine (mg/l)	1.314	0.76	7.93	3.46	27.1
71.42 (A/m <sup>2</sup> )	Removal rate(%)	1.71	16.36	25.37	31.10	44.57
	Free chlorine (mg/l)	2.39	7.81	20.24	27.98	56.2
107.14 (A/m <sup>2</sup> )	Removal rate(%)	4.93	20.08	31.42	41.69	57.01
	Free chlorine (mg/l)	9.08	26	40.96	70.2	106

식(58)과 같이 암모니아가 모두 질소가스로 전환되지 않고 식(59), (60)의 반응에 의해 어느 정도의 아질산염과 질산염의 생성을 수반한다고 보고하고 있다. 다른 경우는 전해생성물인 염소가스에 의해 암모니아가 제거되는 경우이다. 다량의 염화나트륨이 함유된 수용액을 전해하면 양극에서는 전해부산물로 염소가스가 생성된다. 수중의 pH에 따라 염소의 존재형태가 달라지는데 pH 5 이하에서는  $\text{Cl}_2$ 의 형태로 존재하고, 알칼리성일수록  $\text{OCI}^-$ 의 형태로 존재하며 산성일수록  $\text{HOCl}$ 의 형태를 갖게된다. 암모니아는 이러한 유리염소에 의해 제거된다.(윤 등, 1999) 따라서, 암모니아 1mg/l를 제거하는 데, 필요한 이론적인 염소의 양은 7.6mg/l이며,  $\text{HOCl}$ 의 양은 5.6mg/l가 된다.

Fig. 5는 전류밀도에 따른 암모니아 제거효율을 나타낸 것이다. 처리전 배출수의 암모니아의 농도는 23mg/l이며, 체류시간은 2, 4, 6, 8, 10min이며, 전류밀도는 35.71A/m<sup>2</sup>, 71.42A/m<sup>2</sup>, 107.14A/m<sup>2</sup>로 변화시켰다. 체류시간 10분일 때 전류밀도에 따른 암모니아의 제거율은 각각 62.0%, 70.4%, 79.1%를 나타내었다. 이 결과 암모니아의 제거율은 그림에서 보는바와 같이 전류밀도가 높을수록 체류시간이 길수록 제거율은 높게 나타났다.

Fig. 6은 전류밀도에 따른 배출수 중의 유리잔류염소의 농도를 나타내었다. 전류밀도가 각각 35.71A/m<sup>2</sup>, 71.42A/m<sup>2</sup>, 107.14A/m<sup>2</sup>일 때 체류시간 변화에 따른 유리잔류염소 농도의 변화는 각각 0~27.1mg/l, 0~56.2mg/l, 0~106.0mg/l였다. 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도와 체류시간이 증가할수록 미반응 잔류염소의 생성량이 많아지는 것으로 나타났으며, 낮은 전류밀도에서는 체류시간이 증가할수록 증가가 완만하였지만, 높은 전류밀도에서는 체류시간이 증가함에 따라 급격하게 증가되는 것을 알 수 있었다.

이것은 낮은 전류밀도에서는 유리염소의 생성속도가 낮아 암모니아와 반응하였기 때문에 낮은 잔류염소 농도를 나타내었지만 높은 전류밀도에서는 유리염소 생성속도가 증가하여 암모니아에 소비되는 양에 비해 많은 양의 유리염소가 생성되어 증가된 것으로 판단된다.

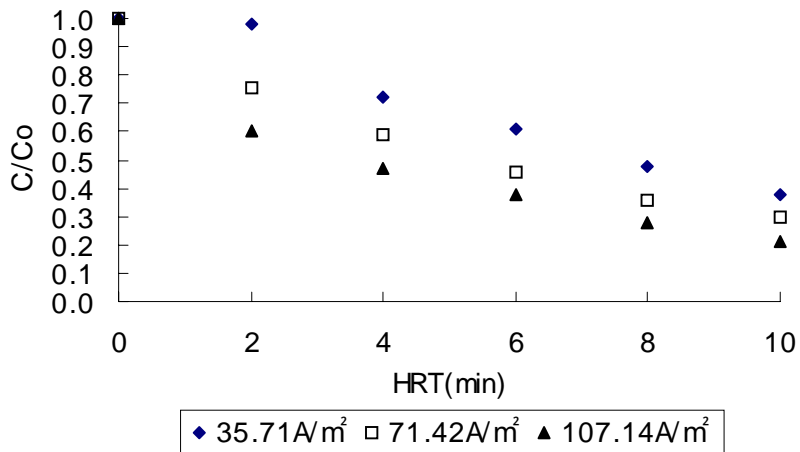


Fig. 5. Ammonia removal rate according to current density.

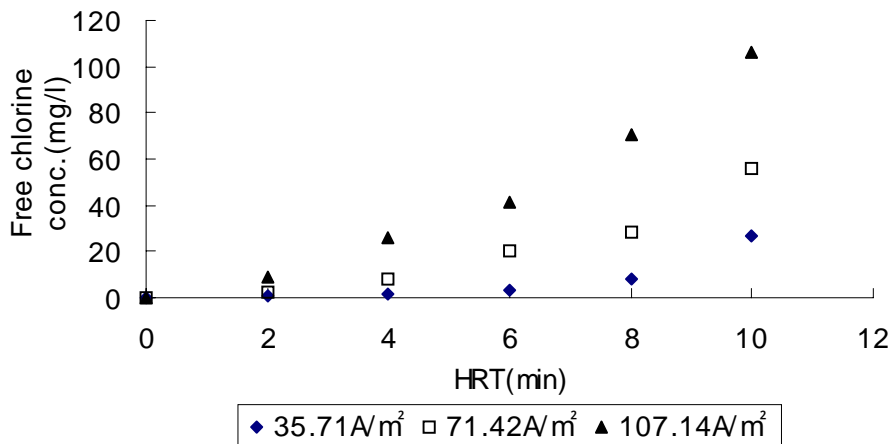


Fig. 6. Variation of Free chlorine concentration according to current density.

Fig. 7은 전류밀도에 따른 배출수 중의 pH의 변화를 나타내었다. 전류밀도가  $35.71\text{A}/\text{m}^2$ 일 때 체류시간의 변화에 따른 pH의 변화는  $7.83\sim 6.11$ 이고,  $71.42\text{A}/\text{m}^2$ 일 때는 pH가  $7.83\sim 6.00$ 이며  $107.14\text{A}/\text{m}^2$ 일 때는  $7.83\sim 5.90$ 였다. 전기분해에 의한 pH의 변화는 체류시간이 증가할수록 전류밀도가 높을수록 pH가 산성화되는 경향을 볼 수 있다. 이와 같이 전기분해를 하면 pH가 저하하는 이유는 전기분해과정 중 생성되는 염소가스가 유리염소로 전환될 때  $\text{H}^+$ 의 생성으로 인하여 pH가 낮아지며(White, 1992), 둘째 유리염소가 암모니아와 반응하여 최종생성물인  $\text{H}^+$ 가 생성되기 때문이며(홍 등, 2000), 전기분해의 암모니아의 제거효율은 pH와 밀접한 관계가 있다고 판단된다.

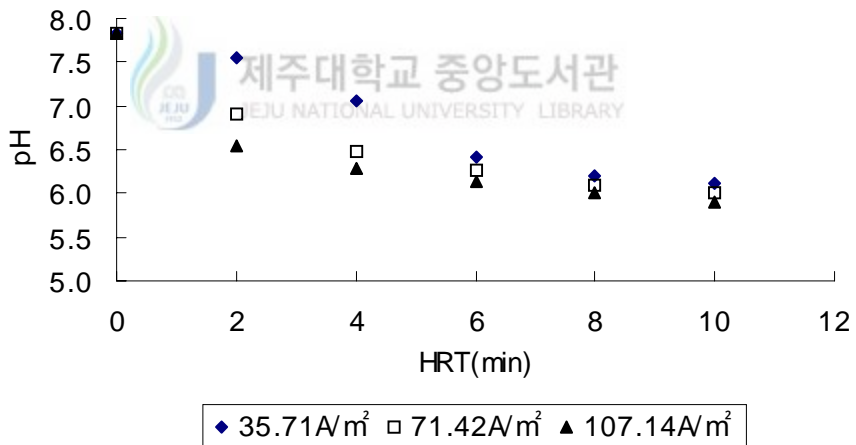


Fig. 7. Variation of pH according to current density.

## 2. 연속실험

### 1) 유기물질 농도 변화

반응조내에서의 HRT를 1.5min으로 운전하였을 때의 COD, SS의 경시변화를 조사한 결과이다. Fig. 8과 Fig. 9는 COD<sub>Mn</sub>와 SS의 농도변화를 나타낸 것이다. 배출수의 COD<sub>Mn</sub> 농도는 25.8~10.2 mg/l, SS는 29.3~15mg/l로 변화하였다. COD<sub>Mn</sub>의 경우 경과시간 90min이후에는 제거효율의 거의 없는 상태이며 본 실험 조건에서는 혼합문제와 짧은 체류시간으로 인하여 더 이상의 제거는 기대하기 어렵다고 판단된다. SS의 경우는 전기분해에 의한 유기물질의 무기화와 교반에 의한 입자의 세립화 등에 의하여 다소 제거되며 이론 물질 수치상 더 이상의 효율은 기대하기 어렵다고 판단된다.

Fig. 10은 COD<sub>Mn</sub> 제거와 유리염소농도와와의 관계를 나타내고 있다. 반응시간이 길어질수록 유리염소와 유기물질의 반응은 크다(길 등, 1999). 또한 Chiang등은 난분해성 유기물질을 전기분해한 결과 유기물질 제거는 시간에 따라 증가하고 유리염소에 의한 간접 산화가 유기물질 제거의 주 메카니즘이라고 하였으며, 잔류염소의 생성은 시간에 따라 증가하며 초기 COD<sub>Mn</sub> 농도가 높을수록 잔류염소의 생성은 작아 COD<sub>Mn</sub> 제거에 관여한다고 하였다(길 등, 1999).

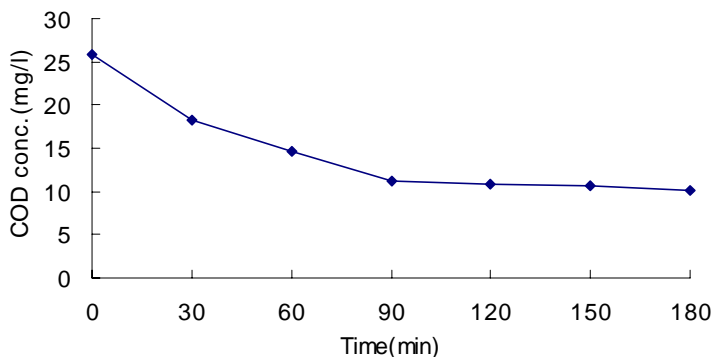


Fig. 8. variation of COD<sub>Mn</sub> concentration.



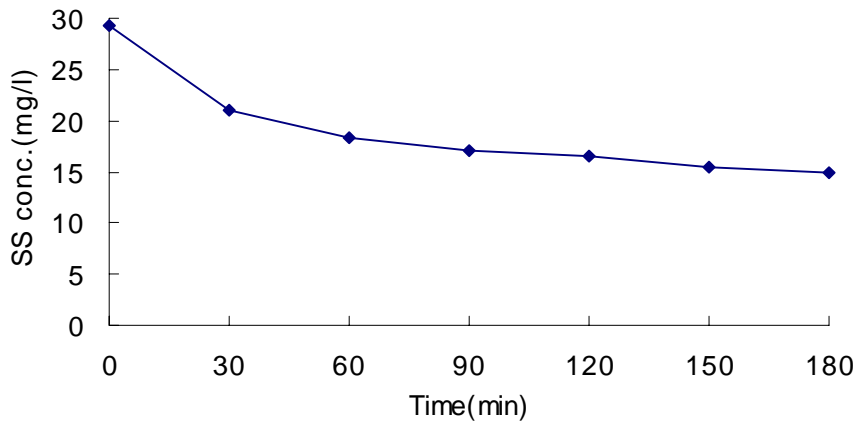


Fig. 9. Variation of SS concentration.

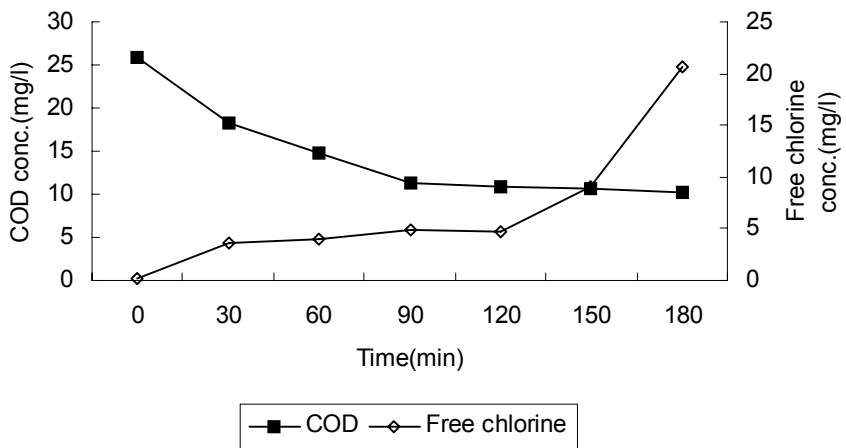


Fig. 10. Relationships between  $COD_{Mn}$  removal and free chlorine products.

## 2) 암모니아 농도 변화

Fig. 11은 암모니아의 농도변화를 나타낸 것으로 농도 변화는 3.57~0.73mg/l를 나타내고 있고, 본 연구에서는 저전류 밀도를 이용한 다량의 염화나트륨이 함유된 해수 중의 암모니아의 제거에 관한 것이므로 유리염소에 의한 암모니아 제거가 주반응이 된다고 판단된다.(윤 등, 1999)

Fig. 12에서는 암모니아 제거와 유리염소 생성과의 관계를 전해시간과 관련시켜 나타내었다. 그림에서 보면 반응개시부터 얼마동안은 생성된 염소가 시료 중의 유기물 및 암모니아와 결합하여 유기물의 산화와 암모니아의 제거에 이용되므로 유리염소의 양이 아주 낮은 농도를 나타내지만 그 이상의 전해반응에서는 염소와 결합할 수 있는 암모니아의 양이 적어져 유리염소의 양이 증가되고 있다고 판단된다.

Fig. 13은 반응시간에 따른 pH변화를 나타낸 것이다. pH는 7.52~6.35로 변화하였다. 따라서 전해반응이 진행됨에 따라 시료의 pH는 낮아짐을 알 수 있다. 음극으로부터 발생하는  $H_2$ 는 용액중의 용해도가 적으므로 문제가 되지 않지만 양극에서 발생하는  $Cl_2$ 는 용액 중에 용해되어 2차 반응을 일으킬 경우가 많다.

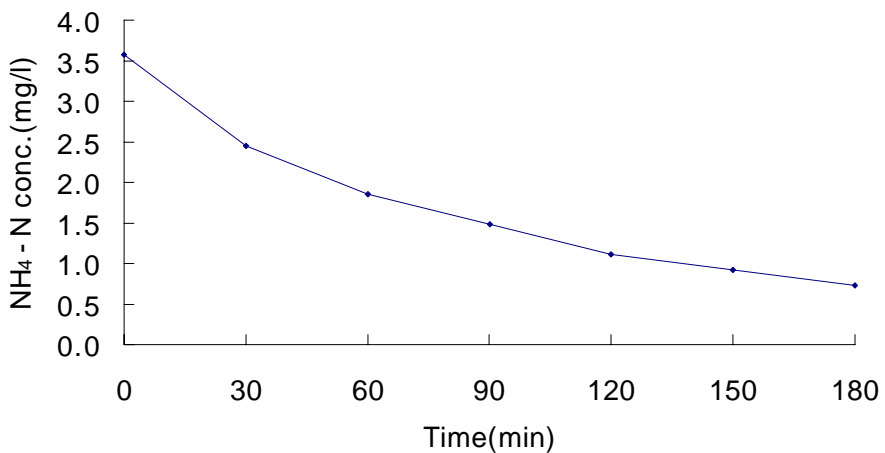


Fig. 11. Variation of ammonia concentration.

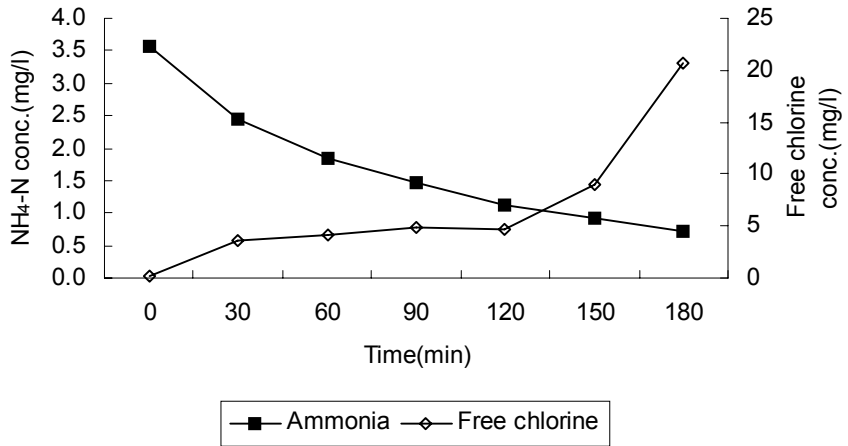


Fig. 12. Relationships between ammonia removal and free chlorine products.

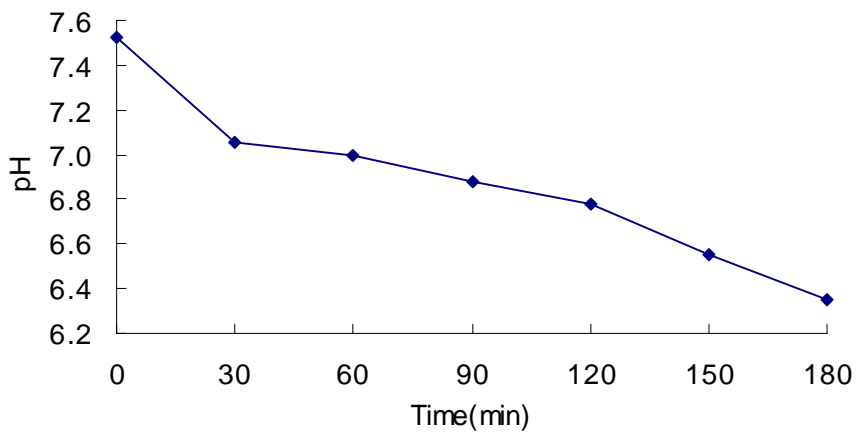


Fig. 13. Variation of pH.

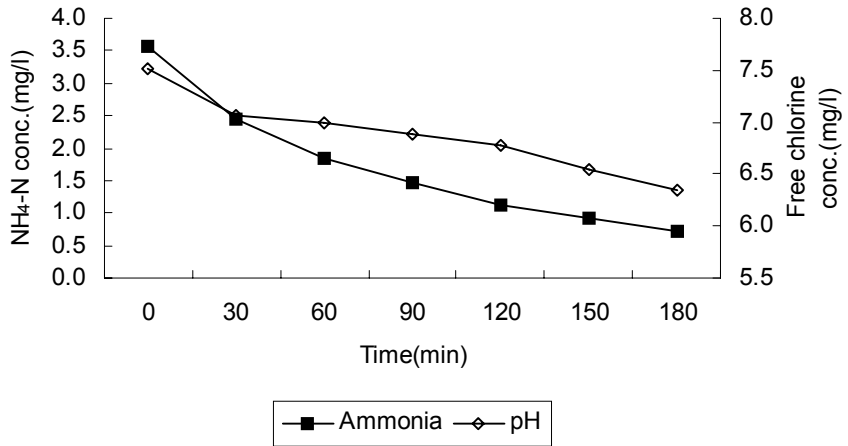


Fig. 14. Relationships between ammonia removal and pH.

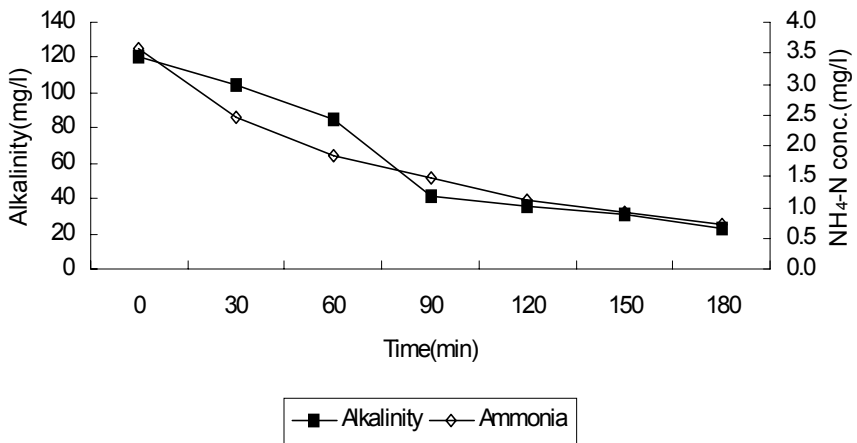


Fig. 15. Relationships between ammonia removal and Alkalinity.

Fig. 14는 pH와 암모니아 농도의 관계를 보여주고 있다. 초기 pH 7.52에서 처리 후 pH가 6.35로 떨어졌다. Morris and Burden(1950)의 연구결과에 따르면 암모니아와 유리염소의 반응속도는 pH에 따라 달라진다고 하였다. pH가 감소되면 반응속도 차가 커져 암모니아 제거효율이 낮아진다고 하였다.

Fig. 15는 배출수의 암모니아와 알카리도의 관계이다. 알카리도의 경우 배출수의 농도변화는 121~23mg/l로 낮아지고 있는데, 이는 유기물질과 질소를 동시에 전기분해할 경우 두 물질 사이에 경쟁관계가 있어서 암모니아를 우선적으로 산화시키므로 COD<sub>Mn</sub> 제거율을 높이기 위해서는 알카리도의 보충이 필요하다고 판단된다.(길 등, 1999)

### 3) 잔류염소 생성

Fig. 16은 잔류염소의 농도변화를 나타내고 있다.

총 잔류염소인 경우 농도범위는 0.2~43.5mg/l이고, 유리잔류염소는 0.16~20.6mg/l 그리고 결합잔류염소는 0.04~22.9mg/l였다. 잔류염소의 경우 처리시간이 길어질수록 증가하는 경향을 나타내고 있다.

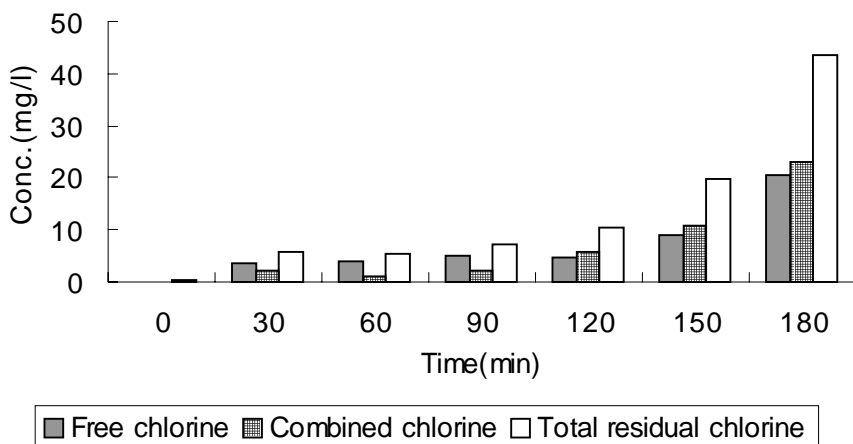


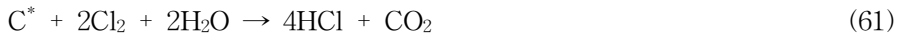
Fig. 16. Variation of residual chlorine.

### 3. 잔류염소 제어

암모니아와 반응하고 남은 잔류염소는 어류에 유해한 영향을 끼칠 수 있으므로 전기 분해를 양식장의 순환수 처리에 적용하기 위해서는 이에 대한 제어방법이 필요하다 (이, 2000). 따라서 수 처리 공법 및 탈취제로 널리 이용되고 있는 활성탄과 함께 aeration을 이용해 잔류염소 제거 실험을 하였다.

활성탄에 의한 결합 및 유리 잔류염소의 제거 메카니즘은 다음과 같다.

염소와의 반응 :



클로라민과의 반응 :

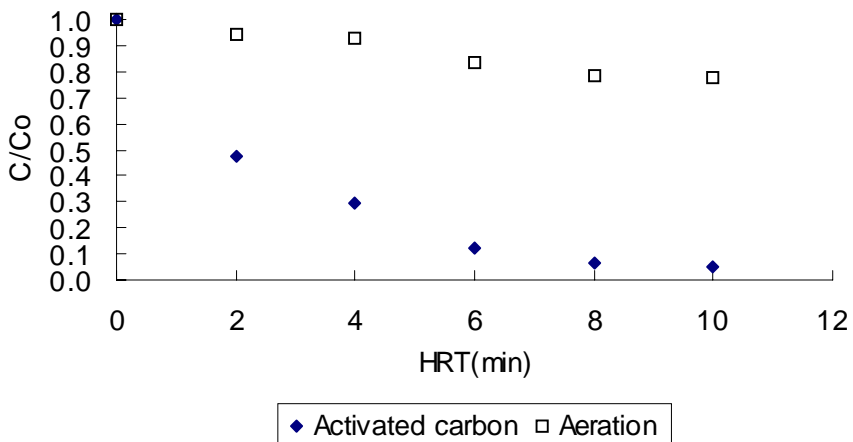
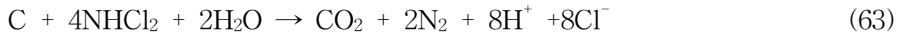


Fig. 17. Removal rate of residual chlorine

Fig. 17은 활성탄과 aeration에 의한 잔류염소 제거에 관한 실험 결과이다. 이때의 전기분해 시간은 2분이며, 활성탄층의 높이는 40cm 그리고 공기 주입 압력은 800 mmH<sub>2</sub>O이다. 활성탄 층을 통과 후 미반응 잔류염소 제거효율은 94.7%이고, aeration에 의한 제거효율은 22.2% 였다.

이(2000)에 의하면, HOCl의 경우 탈기로 제거되지 않는 반면 pH 8.5이상에서는 OCl<sup>-</sup>로 전환되어 강한 염소냄새를 발생하며 제거되고 클로라민은 탈기로 제거된다고 하였다. 모노클로라민인 경우 10-15%, 디클로라민은 20%, 또한 트리클로라민은 약간의 탈기에도 거의 제거된다고 하였다.



## V. 결 론

본 연구는 전기분해법을 이용하여 전류밀도 및 체류시간에 따른 양식장 배출수의 유기물 및 암모니아 제거 특성과 연속실험을 통해 처리수를 순환시켰을 때의 수질특성을 파악하고자 했다. 그리고, 전기분해 처리수의 재사용 가능성을 파악하기 위해 공기 주입 및 활성탄 여과를 통하여 잔류염소의 제거효율을 검토하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 회분식 실험에서 HRT가 10분일 때의  $COD_{Mn}$ 의 제거율은 전류밀도가  $35.71A/m^2$ ,  $71.42A/m^2$ ,  $107.14A/m^2$ 일 때 각각 32.8%, 44.6%, 57.0%, 유리잔류염소 농도는 각각 27.1mg/l, 56.2mg/l, 106mg/l, 암모니아는 각각 62.0%, 70.4%, 79.1%로 전류밀도가 증가할수록 제거효율이 증가하였다.
2. 유속을  $2\ell/min$ 으로 조절하여 실험한 결과  $COD_{Mn}$ , SS의 농도는 각각 25.8~10.2 mg/l, 29.3~15mg/l로 변화하였고, 이는 반응시간이 길어질수록 유리염소에 의한 유기물질의 산화가 일어났기 때문이라 판단된다.
3. 암모니아의 농도변화는 3.57~0.73mg/l를 나타내고 있고, 본 연구에서는 저전류 밀도를 이용한 다량의 염화나트륨이 함유된 해수 중의 암모니아의 제거에 관한 것이므로 유리염소에 의한 암모니아 제거가 주반응이 된다고 판단된다.
4. 알카리도의 농도는 121~23mg/l로 저하하였고, 유기물질과 질소를 동시에 전기분해할 경우 두 물질 사이에 경쟁관계가 있어서 암모니아를 우선적으로 산화시키므로  $COD_{Mn}$  제거율을 높이기 위해서는 알카리도의 보충이 필요하다고 판단된다.
5. 총잔류염소인 경우 배출수의 농도범위는 0.2~43.5mg/l이고, 유리잔류염소는 0.16~20.6mg/l, 결합잔류염소는 0.04~22.9mg/l로 처리시간이 길어질수록 증가한다는



것을 알 수 있었다.

6. 잔류염소 제거를 위해 활성탄과 aeration을 이용한 경우 체류시간 10분일때 제거 효율이 각각 94.7%, 22.2%로 활성탄을 이용한 경우가 제거효율이 높게 나타났다.



## VI. 참고문헌

- Dadang Suhendar, 川西琢也, 清水宣明, 林良茂, 2001, 炭素陰極を用いた電氣分解による水素を利用した脱窒反應装置の速度解析, 水環境學會誌, 24(7), 454-458
- Groteriud O. and Smoczyński 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
- Lidia Szpyrkowicz, Jereni Naumczyk and Francesco Zillo-Grand(1995), Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater Using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir Electrodes, Water Research, 29(29) 517-524
- Mendia L.(1982), Electrochemical 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
- 長野晃弘, 仲本千尋, 鈴木昌治, 1999, 電氣分解を利用した糖蜜廢液の脱色處理-脱色効率に及ぼす電解條件の影響, 水環境學會誌, 22(6), 498-504
- 長野晃弘, 仲本千尋, 鈴木昌治, 2000, 電氣分解を利用した糖蜜廢液の脱色處理-糖蜜色素の脱色特性と電解質の種類の影響, 水環境學會誌, 23(1), 34-40
- 和田英男, 北村孝雄, 加藤俊作, 大屋敷覺, 1988, 高鹽分有機廢水の電解處理, 用水と廢

水, 30(11), 22-27

森泉雅貴, 福本明廣, 山本康次, 奥村早代子, 1999, 鐵電解溶出によるリン除去システムの基礎實驗, 水環境學會誌, 22(6), 459-464

森泉雅貴, 福本明廣, 藤本惠一, 山本康次, 奥村早代子, 2000, リン除去技術における鐵電解法の最適電解條件の検討, 水環境學會誌, 23(5), 279-284

伊与亨, 島村匡, 山海敏弘, 稻森悠平, 1998, アルミニウム電解法のリン除去特性に及ぼす電解装置の仕様および操作條件の影響, 用水と廢水, 40(3), 38-44

伊与亨, 吉野常夫, 大野茂, 關幸雄, 1996, アルミニウム接觸材を用いた接觸曝氣法の基礎性能, 用水と廢水, 38(8), 24-29

伊与亨, 吉野常夫, 大野茂, 關幸雄, 1996, アルミニウム接觸材を用いた小型合併處理淨化槽の處理性能, 用水と廢水, 38(9), 24-32

伊与亨, 吉野常夫, 大野茂, 關幸雄, 1996, アルミニウム接觸材の組込みによる既存の小型合併處理淨化槽のリン除去性能の向上, 用水と廢水, 38(12), 27-34

강문식, 김지윤, 조영일, 1999, 물 전기분해용 Pt-SPE 전극촉매의 제조에 관한 연구 (I)-담지시간에 따른 영향, 화학공학, 37(1), 41-46

강문식, 오정훈, 심규성, 한학수, 설용건, 조영일, 1995, 물 전기분해용 SPE-cpmposites의 제조 및 특성 고찰, 한국수소에너지학회지, 6(2), 75-84

길대수, 이병헌, 최해경, 권동민, 2000, 전기분해에 의한 고농도 질소 제거의 특성, 대한환경공학회지, 22(2), 265-277

길대수, 이병헌, 이제근, 2000, 전기분해에 의한 고농도 유기물질 제거 특성, 대한환경공학회지, 22(2), 251-264

김성근, 강주찬, 박수일, 1998, 필터의 개발을 통한 해수 육상수조식 양식장의 환경개선에 관한 연구, 한수지, 31(6), 908-913

김성호, 김승도, 신화섭, 김영관, 전양근, 1999, 하수처리를 위한 전기화학 반응의 적용, 대한환경공학회지, 21(7), 1307-1313

김승도, 윤정이, 박준숙, 최영근, 1997, 오수 COD 제거를 위한 전기분해장치의 최적 pH에 대한 연구, 1997년 한국수질보전학회 추계학술발표회 논문초록집, 77-80

김원태, 한무영, 이성우, 한이선, 2000, 전기분해시 알루미늄 극판에서 발생한 미세기포의 제타전위 측정, 대한상하수도학회지, 14(4), 343-349

- 유영홍, 1976, 유동상전극에 의한 소금물의 전기분해, 고대생산기술연구소 연구보고, 7(1), 7-16
- 유용준, 이병호, 2001, 전해활성탄을 이용한 Zn 처리, 상하수도학회지, 16(3), 210-216
- 윤철중, 허창두, 김성우, 김익성, 박승조, 1999, 전기화학적인 방법에 의한 양식장 용수중의 암모니아 제거, 대한환경공학회지, 21(6), 1171-1177
- 이무강, 김영철, 신현무, 1999, 전해산화공정에 의한 도금-피혁 혼합 폐수의 처리, 대한환경공학회지, 21(11), 2091-2100
- 정경훈, 최형일, 정오진, 최철남, 정재경, 2000, 알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거, 한국환경과학회지, 9(1), 95-99
- 최혁, 이병현, 이무강, 1999, 해수의 오존처리시 산화 부산물 생성에 pH와 암모니아의 영향, 대한환경공학회지, 21(6), 1085-1094
- 허목, 강봉래, 1995, 생물막 여과법에 의한 육상 수조식 양식장 배출수의 처리(II), 대한환경공학회지, 17(10), 964-965

