

## 포말분리기를 이용한 해수로부터 양식 폐기물 제거

### I. 초기 단백질 농도 영향

서근학<sup>†</sup> · 김병진 · 봉세환 · 임준혁 · 김용하 · 김성구\*

부경대학교 화학공학과, \*생물공학과  
(2000년 3월 10일 접수, 2000년 8월 29일 채택)

## The Removal of Aquacultural Wastes by Foam Separator from Sea Water

### I. The Effect of Initial Protein Concentration

Kuen-Hack Suh<sup>†</sup>, Byong-Jin Kim, Se-Hwan Bong, Jun-Heok Lim, Yong-Ha Kim and Sung-Koo Kim\*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan, Korea

\*Department of Biotechnology & Bioengineering, Pukyong National University, Pusan, Korea

(Received 10 March 2000; accepted 29 August 2000)

### 요 약

본 연구에서는 공기부상식 포말분리기를 제작하여 해수 속의 단백질, 부유고형물, 화학적 산소 요구량, 탁도, 암모니아성 질소와 같은 양식 폐기물의 연속 제거운전을 수행하여 유입 단백질 농도에 따른 양식 폐기물의 제거 특성 및 포말분리기의 용존산소 공급 능력을 검토하였다. 단백질 제거속도는 초기 단백질 농도의 증가에 따라 증가하다가 최대치에 접근하는 형태로서 Langmuir 등온 흡착식과 잘 일치하였으며 총 부유고형물, 화학적 산소 요구량, 탁도 및 총 암모니아성 질소의 제거속도 또한 초기 단백질의 농도가 증가함과 동반하여 증가하였다. 초기 단백질 농도가 증가함에 따라 단백질의 제거율은 감소하였으며 총 부유고형물, 화학적 산소 요구량과 탁도의 제거율도 같은 경향을 나타내었으나 총 암모니아성 질소의 제거율은 증가하는 것으로 나타났다. 본 실험에 사용한 포말분리기는 96% 이상의 높은 용존산소 포화율을 나타내었다.

**Abstract** – Experimental investigations on the effect of the initial protein concentration for the removal of aquacultural waste, such as protein, total suspended solids(TSS), turbidity, chemical oxygen demand(COD) and total ammonia nitrogen(TAN) from sea water were carried out by using foam separator. The foam separator as an aerator was also evaluated for increasing dissolved oxygen concentration. The experimental results of foam separator using sea water indicated that the removal efficiency of protein decreased with the increasing the initial protein concentration and the protein removal rate followed the Langmuir isotherm. The increase in the initial protein concentration increased the removal rate of TSS, COD, turbidity and TAN. The removal efficiencies of TSS, turbidity and COD were decreased with increasing the initial protein concentration, but TAN was increased. Dissolved oxygen(DO) saturation of effluent from foam separator was higher than 96%.

Key words: Foam Separation, Aquacultural Waste, Protein, TSS, COD, Turbidity, TAN, DO

### 1. 서 론

최근 경제 성장과 더불어 고단백, 저지방 식품인 어류의 수요가 증대되고 있으며, 특히 횡감용 활어의 소비량이 급증하고 있으나 오염물질의 수계 방출로 인한 수질악화로 인하여 연근해 어장의 어류 자원이 고갈되고 있다. 원양어업에서도 각국의 수자원 보호정책에 의해 타국의 자국 영해내의 조업을 금지하고 있는 상황으로 부족한 어류 자원은 양식에 의해 보충해야 한다. 어류 양식은 어류를 고밀도로 사육함에 따라 사육조에서 발생하는 오염물질의 양도 많아 어류의 대량 폐사를 유발하기도 한다[1]. 횡감의 경우 해수의 수급이 용이하지 않은 내륙지방

의 경우 활어수조 내 해수의 오염도가 높아 어류의 폐사가 발생하므로 양어장이나 활어수조 내에서 발생하는 오염물질의 효과적이고 신속한 제거가 요구된다.

양어장이나 활어 수조 내에서 발생하는 오염물질 중 어류의 생장에 영향을 미치는 성분으로 단백질, 부유고형물, 유기물, 암모니아 등이 있으며 그 중 단백질은 생물학적 분해에 의해 암모니아를 발생시키고 용존산소를 감소시키는 물질이며[2] 부유고형물은 어류의 아가미에 직접적인 충격을 미치는 오염물로서 신속한 제거가 필요하다[3].

포말 분리법은 용액 내에 존재하는 입자상 물질이나 용존 물질을 용액 내에서 상승하는 기포에 부착시켜 분리시키는 방법으로 공정이 고압 또는 고온 등의 운전조건을 필요로 하지 않아 매우 경제적인 공정이다[4, 5]. 포말분리 공정에서 제거되는 물질들은 대개가 계면 활성 물

<sup>†</sup>E-mail: khsuh@mail.pknu.ac.kr

질들로 계면 활성 물질의 친수기가 액층으로 소수기가 기체층으로 배열되어 기-액 계면에 액본체보다 높은 농도로 농축되는 성향을 가지고 있어, 목적성분을 고농도로 회수하는데 매우 효과적인 방법으로 최근에는 수용액 중의 염료제거[6]나 유류 오염물 분리[7] 등에 응용되고 있다.

양어장 순환수 속의 단백질 성분은 소수기와 친수기를 함께 가지는 구조적 특성으로 인해 계면활성제 역할을 하여 별도의 계면활성제를 첨가하지 않아도 포말분리를 수행할 수 있도록 해주어 최근 양어장 순환수 중 어류에 유해한 성분의 처리 수단으로써 포말분리법이 많이 연구되어지고 있다[8-12]. 현재까지 진행되어 온 양어장수에 대한 포말분리법은 대부분 담수에 국한되어 왔으며 우리 나라에서 선호되는 해산어 양식이나 활어수조에 필요한 해수에 대한 연구는 전무한 상황이다.

본 연구에서는 공기부상식 포말분리기를 제작하여 해수 속의 단백질, 부유고형물, 화학적 산소 요구량, 탁도, 암모니아성 질소와 같은 양식 폐기물의 연속 제거운전을 수행하여 유입 단백질 농도에 따른 양식 폐기물의 제거 특성을 검토하였으며 포말분리기의 용존산소 공급 능력을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

본 연구의 포말분리 실험장치의 모식도는 Fig. 1과 같다. 포말분리 장치는 일반적으로 separation column, foam riser, foam collector로 구성된다. Separation column은 기포와 용존 유기물이 접촉하는 부분으로 유체가 차지하는 부분이며 foam riser tube는 단백질을 동반한 포말(protein laden foam)이 폐수와 분리되고 젖은 거품(wet foam)에서 건조한 거품(dried foam)으로 건조되는 부분으로 액위부터 foam collector까지의 부분이다. 마지막으로 foam collector는 riser tube로부터 유출된 포말을 수집하여 일부는 폐수 속으로 재순환시키고 일부는 밖으로 배출시키는 부분이다.

본 연구에서 제작하여 사용한 포말분리 장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 separation column과 foam riser가 일체형인 형태로 내경 5 cm 높이 50 cm의 acrylic pipe를 사용하여 제작하였으며 액본체의 용적은 1 L 였다. Foam collector는 내경 5 cm, 높이 10 cm의 acrylic pipe에 내경 2 cm의 삽입관을 통해 포말이 유입되도록 제작하였다. 유입관과 유출관은 2 cm acrylic pipe를 사용하였다.

포말분리기 하부에는 유리 여과기(G3, pore size: 3-15  $\mu$ m)를 이용한 공기분산기를 접합시켜 기포가 작고 균일하게 발생하여 포말에 의한 분리효율이 최대가 될 수 있게 하였다. 공기의 공급은 공기펌프를 이용하였으며, 공기 유량은 공기펌프의 needle valve와 유량계의 조절 밸브를 이용하여 조절하였다. 실험수는 정량 펌프를 이용하여 액층 상부에서 일정한 유량으로 공급하고, 처리수는 하부에서 유출되도록 하였으며 공기는 탑의 하부에서 공급함으로써 향류식 접촉을 유도하였다.

### 2-2. 실험재료 및 방법

실험에 사용한 해수는 부산지역 횃집에 공급되는 것으로서 염분도는 30‰이었으며 단백질 성분은 검출되지 않았다. 실험수는 실제 양식수와 유사하도록 하기 위하여 상기 해수에 부경대학교 부속 순환여과식 양어장에서 발생한 양식 폐기물을 희석시켜 단백질 농도를 조절하여 실험에 사용하였다. 실험수의 온도와 pH는 각각  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $7.9 \pm 0.1$ 이었다.

실험은 수력학적 체류시간을 2.34 min, 공탑 공기유속은 0.85 cm/sec으로 고정하여 단백질 농도가 12.06, 23.68, 37.97, 49.28, 62.36 g/m<sup>3</sup>인 실험수를 연속적으로 공급하면서 정상상태 도달 후 5분 간격으로 2개의 시료를 3회 채취하여 분석한 후 평균값을 자료로 사용하였다.

### 2-3. 분석방법

단백질의 농도 분석은 포말 농축물은 Lowry's method[13]를 이용하

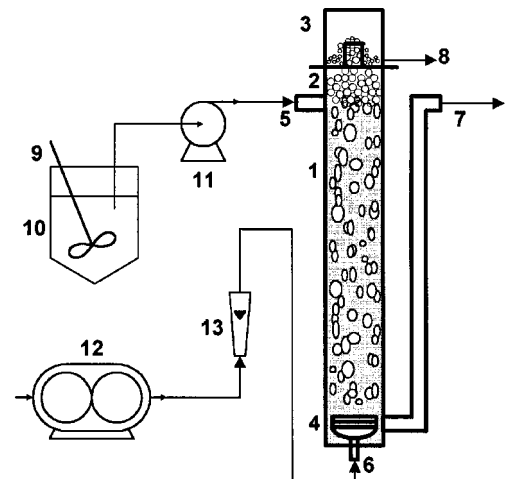


Fig. 1. Schematic diagram for the removal of aquacultural waste from sea water by using foam separator.

- |                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| 1. Separation column | 8. Foam outlet         |
| 2. Foam riser        | 9. Feeding tank        |
| 3. Foam collector    | 10. Mechanical stirrer |
| 4. Air distributor   | 11. Peristaltic pump   |
| 5. Liquid inlet      | 12. Air pump           |
| 6. Air inlet         | 13. Rotameter          |
| 7. Bulk outlet       |                        |

였으며 해수는 UV<sub>280</sub> method[14]를 이용하여 수행하였다. 총 부유고형물은 standard method[15]에 따라 GF/C여지로 여과한 후 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하여 분석하였다. 화학적 산소 요구량은 알칼리성 KMnO<sub>4</sub>법[16]에 따라 시료 채취 즉시 분석하였으며 탁도의 분석은 turbidimeter(HACH, 2100AN)를 이용하였다.

총 암모니아성 질소의 분석은 NH<sub>3</sub> ion selective electrode(ORION Research Inc., 9512BN)가 부착된 Ion meter(ORION Research Inc., Model 720A)를 이용하여 이온선택성 전극법[15]에 의해 분석하였다. 용존산소는 DO meter(YSI Inc. Model 52)를 이용하여 유입수의 농도를 측정 한 후 유출수의 농도는 30초 간격으로 연속 측정하여 정상상태에서의 평균값을 취하였다. 각 시료의 입도 분포는 100  $\mu$ m의 aperture를 이용한 입도 분석기(COULTER Electronics, COULTER MULTISIZER II)를 사용하여 측정하였다.

### 2-4. 자료 계산방법

단백질, 부유 고형물, 화학적 산소 요구량, 탁도, 암모니아성 질소 등의 제거속도는 유입수와 유출수의 각 성분의 농도와 포말 발생량을 측정하여 계산하였다.

각 성분의 제거속도는 포말에 의해 제거되는 양과 동일하므로 다음과 같다.

$$-r_a = \frac{Q_f \cdot C_{f,a}}{V} \quad (1)$$

여기서  $-r_a$ 는 각 성분의 제거속도(g/m<sup>3</sup> · min 또는 NTU/min),  $Q_f$ 는 발생된 포말의 유량(m<sup>3</sup>/min),  $C_{f,a}$ 는 각 성분의 포말층 농도(g/m<sup>3</sup> 또는 NTU)이며  $V$ 는 포말분리기의 액본체 용적(m<sup>3</sup>)이다.

포말에 의해 제거된 각 성분의 양은 물질 수지식에 의해 유입수와 유출수에 포함된 양의 차와 동일하므로 식 (1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-r_a = \frac{C_{i,a} \cdot Q_i - C_{o,a} \cdot Q_o}{V} \quad (2)$$

여기서  $C_{i,a}$ 와  $C_{o,a}$ 는 각 성분의 유입수 및 유출수의 농도( $\text{g/m}^3$  또는 NTU)이며  $Q_i$ 와  $Q_o$ 는 실험수의 유입수 및 유출수의 유량( $\text{m}^3/\text{min}$ )이다.

유출수의 유량은 유입수 유량과 포말 유량의 차와 같으므로 식 (2)는 식 (3)으로 정리된다.

$$-r_a = \frac{C_{i,a} \cdot Q_i - C_{o,a} \cdot (Q_i - Q_f)}{V} \quad (3)$$

포말분리기의 총괄 용존산소 전달 계수는 식 (4)를 이용하여 구하였다.

$$K_L a = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{(C_{o,DO} - C_{i,DO})}{(C_{s,DO} - C_{o,DO})} \quad (4)$$

여기서  $K_L a$ 는 총괄 용존산소 전달 계수( $\text{min}^{-1}$ ),  $\tau$ 는 수력학적 체류시간( $\text{min}$ ),  $C_{i,DO}$ 는 유입수의 용존산소 농도( $\text{g/m}^3$ ),  $C_{o,DO}$ 는 유출수의 용존산소 농도( $\text{g/m}^3$ )이며  $C_{s,DO}$ 는 용존산소의 포화농도( $\text{g/m}^3$ )이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 단백질 제거속도 변화

양어장에서 미접취 사료나 어분에 포함되어 있는 어류가 섭취하지 못한 단백질이 순환수에 용출되어 발생하는 단백질 성분은 단백질의 질소 성분은 미생물에 의해 어류에 대한 독성이 높은 암모니아로 분해되기 때문에 신속한 제거가 필요하다[17]. 단백질은 소수기와 친수기를 모두 가지고 있는 구조적 특징으로 인해 기·액 계면에 농축되게 되며[18] 별도의 계면활성제를 첨가하지 않고도 포말분리를 가능하게 해준다[9].

Fig. 2는 유입 단백질 농도가 단백질 제거속도 및 제거율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 유입수의 단백질의 농도가  $49.28 \text{ g/m}^3$ 까지 증가할 경우 제거속도도 거의 선형적으로 증가하였으며 그 이상의 농도에 대해서는 거의 동일한 값을 나타내었다. 반면 단백질의 제거율은 Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 유입수의 단백질 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다.

유입 단백질 농도가 증가함에 따라 단백질 제거속도가 증가하다가 거의 일정한 수준으로 유지되는 현상은 포말분리기로 공급되는 공기량이 일정하므로 separation column 내에 체류되는 기포의 표면적이 일정하여 기·액 계면에 흡착되어 제거될 수 있는 단백질의 양이 한정되기 때문에 발생하는 것으로 유입 단백질의 농도가 높을 경우 기체 공급량을 늘려 기·액 계면을 증가시킬 경우 보다 높은 제거 속도를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

유입 단백질 농도의 증가에 따라 단백질의 제거율이 감소하는 것은 유입 단백질 농도가 증가하여도 기·액 계면에 흡착되어 제거되는 단백

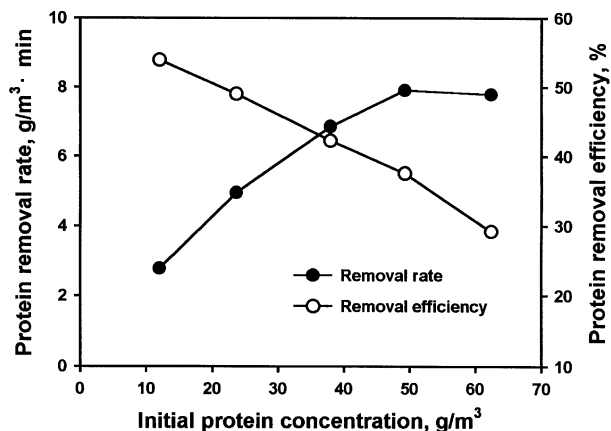


Fig. 2. The effect of initial protein concentration on protein removal rate.

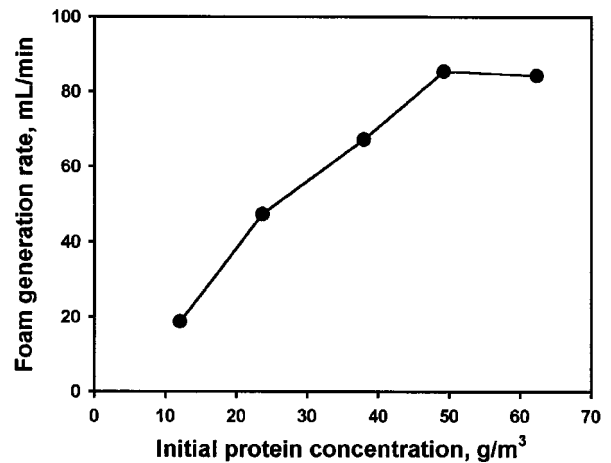


Fig. 3. The effect of initial protein concentration on foam generation rate.

질의 양은 포화 농도이상 증가하지 않으므로[19] 유입되는 단백질 양의 증가에 대해 제거되는 단백질 양의 비가 감소하는 것으로 사료된다. 또한 이것은 포말분리 공정을 이용한 단백질 회수공정에 대한 연구에서 나타나는 전형적인 현상인 유입 단백질 농도의 증가에 따라 포말의 단백질 농축비 및 회수율이 감소하는 현상[20]과 동일한 결과이다.

Fig. 3은 유입 단백질 농도의 변화에 따른 포말 생성속도의 변화를 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 단백질 제거속도의 변화와 유사한 형태로 나타났다. 포말은 기·액 계면에 흡착된 계면활성 물질에 의해 대기 중에서도 그 형태가 깨어지지 않고 유지되는 것으로[8] 유입 단백질의 농도가 높아질수록 기·액 계면에 흡착되는 단백질의 양이 증가하여 포말이 파쇄되지 않고 많이 발생하는 것으로 사료된다. 이러한 현상은 Brown 등[21]의 연구에서도 나타난 결과로서 유입 단백질의 농도가 증가함에 따라 포말 내의 단백질 체류시간이 증가함에 따른 현상이라고 하였다.

#### 3-2. 단백질 제거속도식

포말분리에서 계면 활성 물질이 기포 표면에 흡착하는 현상은 친수기(hydrophilic side chain)가 액측으로 소수기(hydrophobic side chain)가 기체 측으로 배열되어 액본체(bulk liquid)농도가 증가함에 따라 기체 표면에 흡착되는 용질의 분자수가 점차 증가하여 그 표면이 완전 포화되어 표면 과잉 농도에 이르는 것으로 다음의 Langmuir 등은 흡착식으로 나타낼 수 있다[22].

$$\Gamma(C_b) = \frac{\Gamma_m \cdot C_b}{C_b + C_{1/2}} \quad (5)$$

여기서  $\Gamma$ 는 표면의 단백질 농도( $\text{g/m}^2$ ),  $\Gamma_m$ 는 표면의 최대 단백질 농도( $\text{g/m}^2$ ),  $C_b$ 는 액본체의 단백질 농도,  $C_{1/2}$ 는  $\Gamma$ 가  $\Gamma_m$ 의 1/2일 때의 표면의 단백질 농도로서 반 포화 상수(half saturation constant,  $\text{g/m}^2$ )이다.

만일 separation column 내의 기·액 계면의 면적이 일정하다면 단백질 제거속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -r_p &= \Gamma(C_b) \cdot \frac{N_a}{V} \\ &= \frac{\Gamma_m \cdot C_b}{C_b + C_{1/2}} \cdot \frac{N_a}{V} \end{aligned} \quad (6)$$

여기서  $-r_p$ 는 단백질 제거속도( $\text{g/m}^3 \cdot \text{min}$ ),  $N_a$ 는 기·액 계면의 생

성속도( $\text{m}^2 \text{ area}/\text{min}$ )이다.

Na와 V는 일정하므로 식 (6)을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$-r_p = \frac{-r_{m,p} \cdot C_b}{C_b + C_{1/2}}$$

여기서  $-r_{p,m}$ 은 최대 단백질 제거속도( $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$ )이다.

식 (7)의  $-r_{p,m}$ 과  $C_{1/2}$ 는 다음의 Lineweaver-Burk plot, Eadie-Hofstee plot, Hanse-Woolf plot에 의해 구할 수 있다[23].

Lineweaver-Burk plot은 식 (7)에 이중 역수를 취한 형태로 가장 보편적으로 사용하는 형태이다.

$$\frac{1}{-r_p} = \frac{1}{-r_{m,p}} + \frac{C_{1/2}}{-r_{m,p}} \cdot \frac{1}{C_b} \quad (8)$$

Eadie-Hofstee plot은 식 (9)와 같은 형태로 낮은 농도에 대해 작은 오차를 나타낸다.

$$-r_p = -r_{m,p} - C_{1/2} \frac{-r_p}{C_b} \quad (9)$$

Hanse-Woolf plot은  $-r_{p,m}$ 을 비교적 정확히 결정할 수 있으며 그 형태는 다음과 같다.

$$\frac{C_b}{-r_p} = \frac{C_{1/2}}{-r_{m,p}} + \frac{1}{-r_{m,p}} C_b \quad (10)$$

포말분리에서 장치 내의 축상 혼합이 매우 빠르게 이루어지므로 separation column은 하나의 완전한 혼합 pool로 가정할 수 있다[9]. 그러므로 식의 적용에 있어  $C_b$ 는  $C_o$ 를 사용할 수 있다.

Fig. 4는 상기 세 가지 형태의 plot을 이용하여 선형회귀 분석을 행한 결과와 선형회귀 분석하여 구한 계수를 사용하여 얻어진 액분체 농도 변화에 따른 제거속도의 변화와 실험에서 얻어진 결과를 비교하여 나타낸 것이며 Table 1은 선형 회귀분석의 결과에 의해 계산된 최대 단백질 제거속도와  $C_{1/2}$ 를 나타낸 것이다.

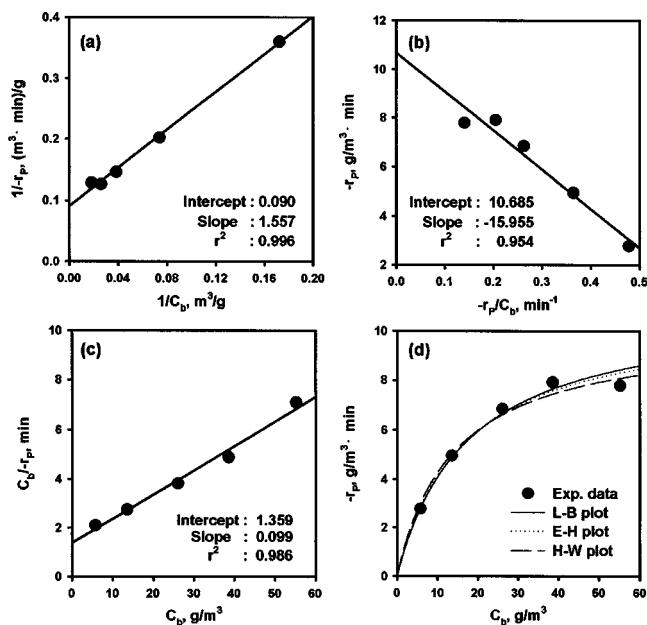


Fig. 4. The Lineweaver-Burk plot(a), Eadie-Hofstee plot(b) and Hanse-Woolf plot(c) for the determination of kinetic parameter and the comparison between the experimental data and the regression results(d).

Table 1. The regression result for the determination of kinetic parameter

Parameter	Lineweaver-Burk	Eadie-Hofstee	Hanse-Woolf
Half constant, $\text{g}/\text{m}^3$	17.154	15.955	13.700
Maximum removal rate, $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$	11.039	10.685	10.078

세 가지 plot의 상관계수  $r^2$ 이 0.954-0.9996의 범위로 나타나 포말분리관 내의 단백질 흡착은 Langmuir 등온흡착식과 잘 일치하는 것으로 나타났다. 최대 단백질 제거속도와  $C_{1/2}$ 는 plot의 형태에 따라 조금 차이가 있으나 각각  $10.0\text{--}11.0 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$ ,  $13.7\text{--}17.2 \text{ g}/\text{m}^3$ 의 범위로 나타났다. 본 연구에서 얻어진 최대 단백질 제거속도는 유입 단백질 농도를  $150 \text{ g}/\text{m}^3$ 로 한 Suh와 Lee[9]의 담수 양어장수로부터 단백질제거에 관한 연구 결과에서 공탐 공기속도가  $0.85 \text{ cm}/\text{sec}$ 일 때 얻어진 결과와 유사한 것으로 나타났다.

### 3.3. 총 부유고형물 제거속도 변화

총 부유성 고형물은 입경이  $1 \mu\text{m}$  이상인 고형물로서[15] 어류 양식에서는 어종이나 어류의 성장정도에 따라 차이는 있으나  $25\text{--}80 \text{ g}/\text{m}^3$  이하의 농도가 권장되고 있다[24]. 부유성 고형물은 유기물 성분 및 무기물 성분들로 이루어져 있으며, 휘발성 부유고형물로 표시되는 유기성 성분은 산소의 소비와 함께 biofouling의 문제를 야기하는 반면에, 무기성 성분은 침전물을 형성하여 어류의 생활 공간에 악영향을 미치게 된다[3].

Fig. 5는 유입 단백질 농도가 총 부유고형물의 제거속도 및 제거율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 유입수의 단백질의 농도가 증가함에 따라 총 부유고형물의 제거속도는 거의 선형적으로 증가하였으며 제거율은 단백질 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났으나 전반적으로 70% 이상의 높은 제거율을 나타내었다.

Fig. 6은 유입 단백질 농도의 변화에 따른 유입수와 유출수의 농도와 제거속도의 총 부유고형물/단백질 비의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 유입수와 유출수의 총 부유고형물/단백질 농도비는 거의 일정하게 나타났으며 제거속도의 비는 단백질 농도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

유입수의 총 부유고형물/단백질 비가 약 2.5로 거의 동일한 것은 실험수를 제조회에 있어 양어장 폐기물을 분취, 농축하여 혼합하였으므로 단백질과 고형물이 거의 동일한 조성비로 농축된 결과로서 양어장수 속의 총 부유고형물 농도는 단백질 농도의 2.5배 정도임을 알 수 있다.

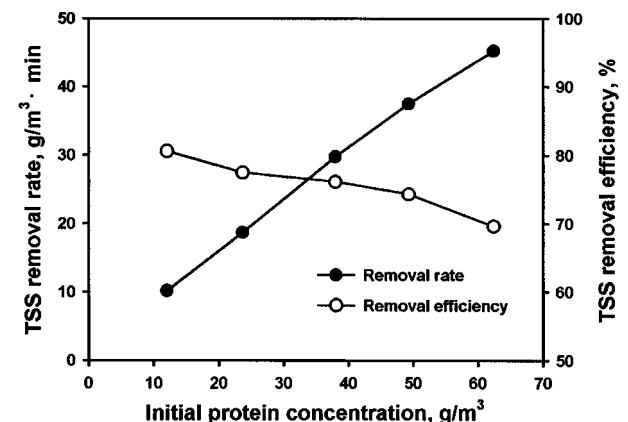


Fig. 5. The changes of TSS removal rate and removal efficiency on initial protein concentration.

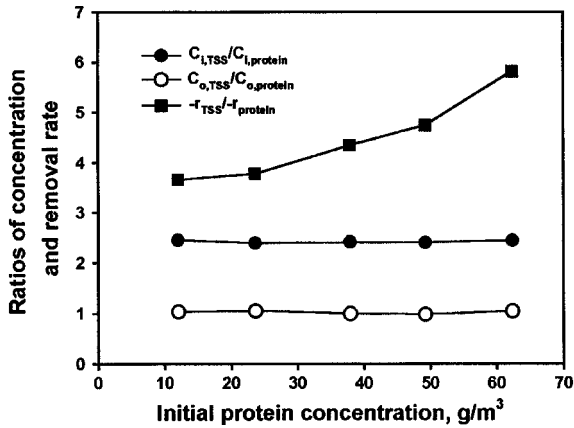


Fig. 6. The concentration ratio of TSS to protein of influent( $C_i$ ) and effluent( $C_o$ ) and the removal rate ratio of TSS to protein.

유입 단백질 농도의 변화와 무관하게 유출수의 총 부유고형물/단백질 비가 1.0 정도로 유지되고 총 부유고형물의 제거율의 변화가 단백질의 경우와 유사하게 나타나는 것은 총 부유고형물이 제거되는 것이 단백질이 기·액 계면에 흡착될 때 동반 흡착되어 제거되는 제거기작[10]에 의한 현상이라고 생각된다. 그러나 유입 단백질 농도의 증가에 따라 제거속도에 대한 총 부유고형물/단백질 비가 증가하는 것은 유입 단백질 농도의 증가에 따라 단백질 제거량이 증가하는 비율 보다 더 높은 비율로 부유고형물의 제거량이 증가하며 기·액 계면에 단백질성분이 포화되어도 부유고형물은 그 이상 흡착된다는 것을 보여준다.

### 3.4. 탁도 제거속도 변화

탁도는 물을 흐리게 하는 성분을 총칭하는 것으로  $1\mu m$ 이하의 부유고형물과 색소성 용존 물질도 모두 포함하며 물의 투명도를 측정하는 척도이며 [25] 양어장에서는  $60\text{ g/m}^3$ 이하의 농도를 권장하고 있다[26].

Fig. 7과 8은 각각 유입 단백질 농도의 증가에 따른 탁도 제거속도 및 제거율의 변화와 유입수와 유출수의 농도, 제거속도에 대한 탁도/단백질 비의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 보여지는 바와 같이 유입수의 단백질의 농도가 증가함에 따른 탁도의 제거율 및 제거속도의 변화는 총 부유고형물의 제거속도 및 제거율의 변화와 거의 유사한 형태로 변화하였다. 이러한 현상은 탁도를 유발하는 물질 중 상당부분을 총 부유고형물이 차지하므로[25] 많은 분율을 차지하는 총 부유고형물이 제거되는 것과 유사한 양상으

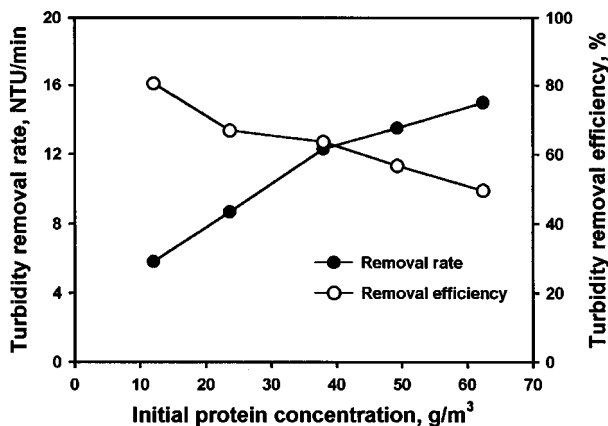


Fig. 7. The changes of turbidity removal rate and removal efficiency on initial protein concentration.

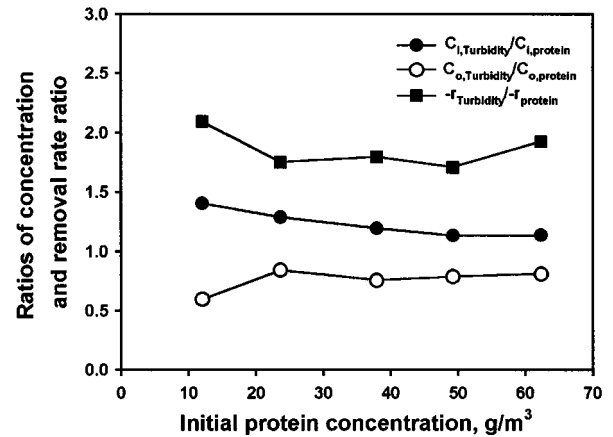


Fig. 8. The concentration ratio of turbidity to protein of influent( $C_i$ ) and effluent( $C_o$ ) and the removal rate ratio of turbidity to protein.

로 탁도의 제거가 이루어지는 것으로 생각된다.

유입수와 유출수의 탁도/단백질 농도비와 제거속도 비는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 유입 단백질의 농도 변화와 무관하게 거의 일정하게 나타났다. 농도비는 총 부유고형물의 경우와 유사한 결과였으나 제거속도 비는 단백질 농도의 증가에 따라 제거속도비가 증가하는 부유고형물과는 달리 일정하게 나타났다. 이것으로 보아 탁도를 구성하는 입자 중 부유고형물보다 작은 미소입자가 잘 제거되지 않기 때문으로 생각된다.

### 3.5. 입도 분포 변화

Fig. 9는 각각의 유입 단백질 농도에 대한 유입수(a)와 유출수(b)의 입도 분포 변화와 입자 직경별 제거율의 변화(c)를 나타낸 것이다. 그

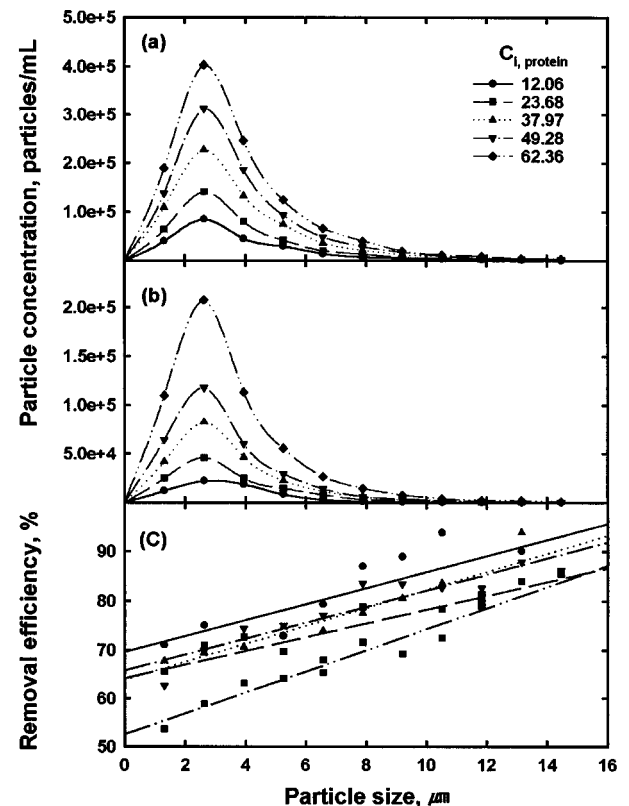


Fig. 9. The changes of differential particle distributions of feed(a) and effluent(b) and the particle removal efficiency(c) on particle size.

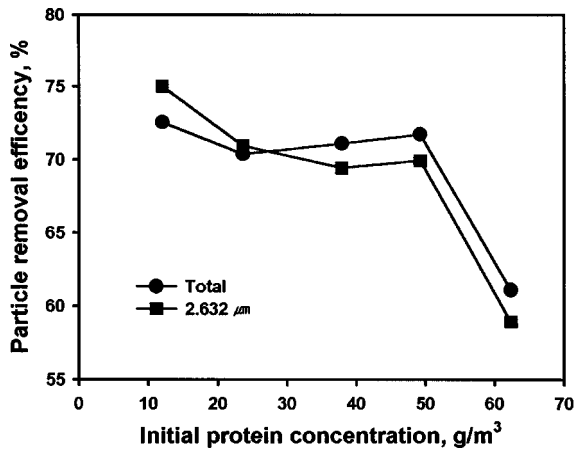


Fig. 10. The changes of particle removal efficiency on initial protein concentration.

림에서 보는 바와 같이 유입수와 유출수의 입도 분포는 입자 농도의 절대값은 차이가 있으나 그 형태는 거의 동일하게 나타났으며 입자는 0-15 μm의 범위에서 분포하였으며 2.632 μm인 입자가 차지하는 비율이 가장 큰 것으로 나타났다.

입자 직경의 변화에 따른 입자의 제거율의 변화는 전체적으로 입경이 클수록 제거율이 높은 것으로 나타났다. 이러한 현상은 양어장수 내 입자의 밀도가 1,190 kg/m³로 물과의 밀도차가 크지 않으므로 중력에 의한 침강력 보다 상승하는 기포에 의해 발생하는 부력에 대한 영향에 더 민감하여 발생하는 현상으로 입경이 커질수록 단면적이 커져 부력의 작용을 더 크게 받기 때문으로 사료된다.

Fig. 10은 유입 단백질 농도의 변화에 따른 입자의 총 제거율과 Fig. 9의 입도 분포 중 가장 큰 비율을 차지하는 2.632 μm 입자와 제거율을 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 12.06-49.28 g/m³의 유입 단백질 농도 범위에서는 입자 제거율의 변화는 크지 않았으나 49.28-62.36 g/m³의 범위에서는 급격히 하락하는 것으로 나타났다. 또 전체 범위에 있어 총 입자의 제거율과 2.632 μm 입자와 제거율은 큰 차이를 보이지 않아 2.632 μm 입자를 입자의 제거특성에 있어 전체입자에 대한 대표적 경으로 사용할 수 있을 것으로 사료되었다.

### 3-6. 화학적 산소 요구량 제거속도 변화

순환 여과식 양어장에서 용존 유기물은 미생취 사료에서 용출되거나 어체 내에서 완전히 분해되지 않아 발생한다. 용존 유기물의 농도가 높을 경우 타가영양체 미생물의 생장을 촉진시키게 되어 생물학적 처리장치에 우점종화되어 질산화 효율을 저하시키거나 산소요구량을 증가시키는 원인이 된다. 일부 타가영양체 미생물은 병원균으로 어류에게 질병을 유발시키기도 한다[25].

용존 유기물 농도의 지표로서 화학적 산소 요구량을 측정하여 유입 단백질의 농도 변화에 따른 포말 분리기의 제거 속도 및 제거율을 측정하여 Fig. 11에 도시하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 화학적 산소 요구량의 제거속도는 앞서 나타난 단백질 또는 부유고형물의 제거속도와 같이 유입 단백질 농도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 화학적 산소 요구량의 제거율은 유입 단백질의 농도가 12.16 g/m³에서 23.68 g/m³으로 증가할 경우 36.9%에서 27.9%로 급격히 감소하였으나 그 이상의 단백질 농도 증가에 대해서는 작은 감소 폭을 나타내었다.

유입 단백질 농도의 변화에 따른 유입수와 유출수의 농도와 제거속도의 화학적 산소 요구량/단백질 비의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유입수와 유출수의 화학적 산소 요구량/단백질

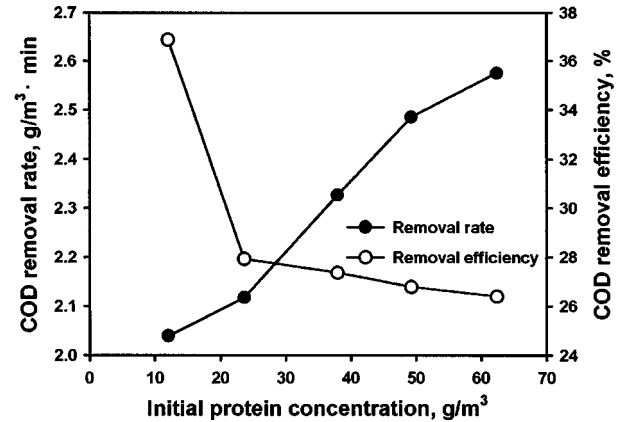


Fig. 11. The changes of COD removal rate and removal efficiency on initial protein concentration.

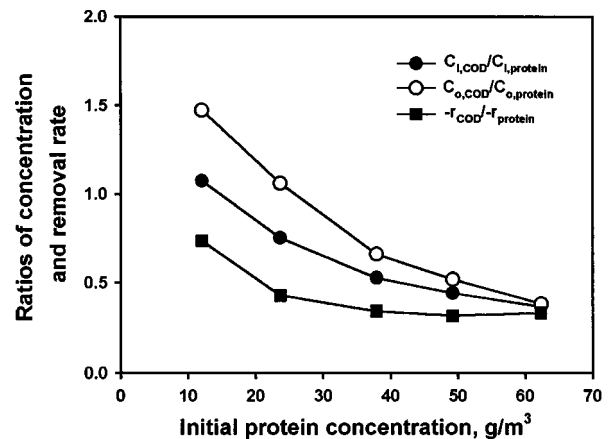


Fig. 12. The concentration ratio of COD to protein of influent ( $C_i$ ) and effluent ( $C_e$ ) and the removal rate ratio of COD to protein.

농도비는 유입 단백질의 농도가 증가함에 따라 점차 감소하는 것으로 나타났다. 제거속도의 비는 유입 단백질의 농도가 12.16 g/m³일 경우 0.73이었으나 유입 단백질 농도가 증가함에 따라 감소하여 37.94 g/m³ 이상의 유입 단백질 농도에 대해서는 0.33정도의 일정한 값을 나타내었다. 이러한 현상은 단백질 농도가 낮을 경우 전체 기·액 계면 중 단백질이 흡착되지 않은 부분이 많아 유기물 중 계면활성을 가지는 물질이 상당부분 흡착되나 단백질농도가 높아짐에 따라 계면 활성이 더 큰 단백질이 기·액 계면의 대부분을 차지하게 되기 때문으로 생각된다.

### 3-7. 암모니아성 질소 제거속도 변화

수중에서 비이온성 암모니아( $NH_3$ )와 이온성 암모니아( $NH_4^+$ ) 형태로 평형을 이루고 있는 암모니아성 질소는 온도와 pH에 따라 존재 비율이 달라진다. 특히 비이온성 암모니아는 동물의 세포벽을 통과하여 저농도에서도 어류에게 치명적인 피해를 주게 되어[27] 미국 환경 보호청에서는 사육조 내의 비이온성 암모니아의 농도를 0.02 g/m³ 이하로 유지하도록 권장하고 있다[28].

유입 단백질의 농도 변화에 따른 포말 분리기의 암모니아성 질소의 제거 속도 및 제거율을 Fig. 13, 유입수와 유출수의 농도와 제거속도의 암모니아성 질소/단백질 비의 변화를 Fig. 14에 각각 나타내었다.

Fig. 13에서 보여지는 바와 같이 유입 단백질 농도가 증가함에 따라 암모니아성 질소의 제거속도는 앞서 나타난 다른 성분과 동일한 경향으로 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 제거율의 경우 다른 성분들이

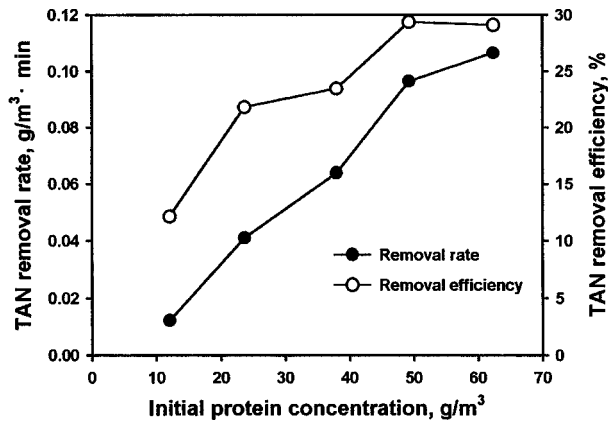


Fig. 13. The changes of TAN removal rate and removal efficiency on initial protein concentration.

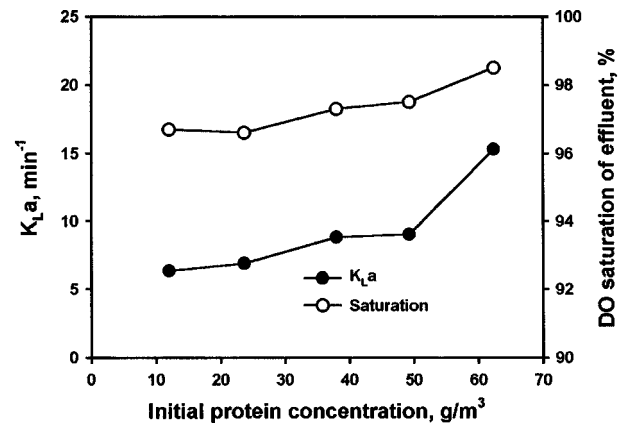


Fig. 15. The changes of overall mass transfer coefficient of oxygen and saturation on initial protein concentration.

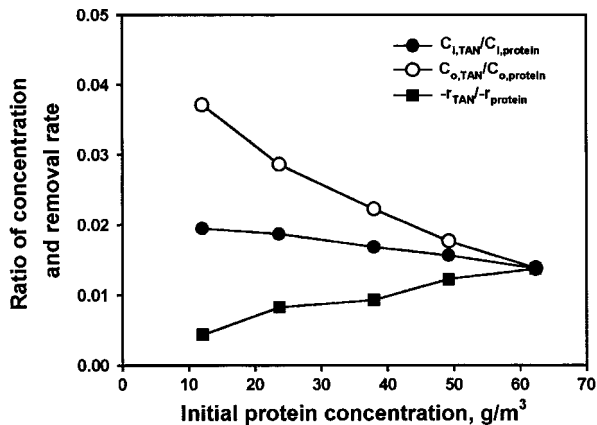


Fig. 14. The concentration ratio of TAN to protein of influent( $C_i$ ) and effluent( $C_e$ ) and the removal rate ratio of TAN to protein.

유입 단백질 농도의 증가에 따라 제거율이 감소하는 것과 달리 암모니아성 질소의 제거율은 증가하는 것으로 나타났다.

이와 같이 포말 분리기에 의해 암모니아성 질소가 제거되는 것은 비이온성 암모니아의 경우 stripping 효과에 의해 제거되고 이온성 암모니아의 경우 기·액 계면에 흡착된 계면활성 물질 중 음이온성 물질에 정전기적으로 부착되는 기작[29]에 의해 제거되는 것으로 사료된다. 유입 단백질의 농도가 증가할수록 암모니아의 제거율이 증가하는 것은 유입되는 암모니아의 농도가 증가하여 기·액 계면에 접촉되는 암모니아의 양이 증가되기 때문이라고 사료된다.

유입 단백질의 농도가 증가함에 따라 유입수의 암모니아성 질소/단백질 농도비는 약간 감소하나 큰 차이는 없었으나 유출수의 농도비는 제거율이 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하는 것으로 나타났다. 이에 따라 제거속도의 비는 증가하는 것으로 나타났다.

담수 양어장수의 포말분리에 대한 Suh와 Lee[30]의 연구 결과에 따르면 수력학적 체류시간, 공탐 공기유속, 포말층 높이를 증가시키에 따라 암모니아성 질소의 제거율이 증가한다고 하였다. 그러므로 본 연구에서 나타난 해수로부터의 암모니아성 질소의 제거율은 12.1-29.4%의 범위로서 매우 높지는 않으나 다른 운전 조건의 변화에 대한 연구를 통해 보다 높은 제거율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

### 3-8. 용존산소 공급 효율 변화

어류에 쾌적한 환경을 조성하기 위해서는 기본적으로 호흡에 필요한

충분한 용존산소가 수중에 녹아 있어야 한다. 일반적으로 어류의 사육에 권장되는 용존산소 농도는 어종에 따라 다르나 담수성 어종의 경우 온수성 어류에 대해서 최소 5.0 g/m³ 정도이며, 냉수성 어류인 경우에는 최소 6.0 g/m³ 정도의 산소가 필요한 것으로 권장되고 있다[28].

Fig. 14는 포말분리기의 용존산소 공급 효율을 알아보기 위하여 단백질 농도의 변화에 대한 총괄 물질 전달계수,  $K_La$ 와 유출수의 용존산소 포화도의 변화를 도시한 것이다. 이때 유입수의 용존산소 농도는 6.5-6.6 g/m³로서 용존산소 포화도는 41.7-44.7%였다.

그림에서 보는 바와 같이  $K_La$ 는 유입 단백질의 농도가 49.28 g/m³까지 상승함에 있어서는 완만하게 상승하였으나 그 후 급격히 상승하는 것으로 나타났으며 용존산소의 유출수의 용존산소 포화도도 동일한 경향을 나타내었다.

본 연구의 결과 유출수의 용존산소 포화도가 전체적으로 96.6-98.5%의 비교적 높은 값을 나타내어 포말분리 장치는 각종 양식 폐기물을 제거함과 동시에 용존산소의 공급도 효율적으로 수행할 수 있는 것으로 판단되었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 공기부상식 포말분리기를 이용하여 유입 단백질 농도에 따른 해수 속의 단백질, 부유 고형물, 화학적 산소 요구량, 탁도, 암모니아성 질소와 같은 양식 폐기물의 연속 제거운전을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 유입수의 단백질의 농도가 49.28 g/m³까지 증가할 경우 제거속도도 거의 선형적으로 증가하였으며 그 이상의 농도에 대해서는 거의 동일한 값을 나타내었으며 단백질의 제거율은 유입수의 단백질 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다.

(2) 단백질 제거속도식은 Langmuir 등은 흡착식과 잘 일치하였으며 최대 단백질 제거속도와 반 포화 상수,  $C_{1/2}$ 는 각각 10.0-11.0 g/m³ · min, 13.7-17.2 g/m³의 범위로 나타났다.

(3) 총 부유성 고형물, 탁도, 화학적 산소 요구량의 제거속도는 유입수의 단백질의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 제거율은 단백질 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 암모니아성 질소의 경우 유입 단백질 농도가 증가함에 따라 제거속도는 증가하였으나 제거율의 경우 다른 성분들과는 달리 유입 단백질 농도의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

(4) 유입수와 유출수의 입도 분포의 형태는 거의 동일하게 나타났고 입자는 0-15 μm의 범위에서 분포하였으며 2.632 μm인 입자가 차지하는 분

율이 가장 큰 것으로 나타났다. 입자 직경의 변화에 따른 입자의 제거율의 변화는 전체적으로 입경이 클수록 제거율이 높은 것으로 나타났다.

(5) 포말분리기에 의한 용존산소의 공급은 효율적이었으며 유출수는 96.6-98.5%의 용존산소 포화도를 나타내었다.

결론적으로 본 연구의 결과 해수 속의 양식 폐기물에 존재하는 단백질 성분을 이용하는 포말분리공정은 단백질 성분 뿐 아니라 총 부유고형물, 탁도, 화학적 산소 요구량, 암모니아성 질소도 제거할 수 있었으며 동시에 용존산소의 공급도 효율적으로 수행할 수 있어 매우 효율적인 것으로 판단되었다.

## 감 사

본 연구는 해양수산개발원에서 시행한 99년 수산기술 개발 사업에 의해서 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

## 사용기호

$-r$	: removal rate [ $\text{g/m}^3 \cdot \text{min}$ or $\text{NTU/min}$ ]
$Q$	: flowrate [ $\text{L/min}$ ]
$C$	: concentration [ $\text{g/m}^3$ or $\text{NTU}$ ]
$C_{1/2}$	: half saturation constant [ $\text{g/m}^3$ or $\text{NTU}$ ]
$K_L a$	: overall mass transfer coefficient [ $\text{min}^{-1}$ ]
$Na$	: surface area formation rate [ $\text{m}^3/\text{min}$ ]

## 그리스 문자

$\tau$	: hydraulic residence time [ $\text{min}$ ]
$\Gamma$	: surface concentration [ $\text{g/m}^2$ ]

## 하첨자

a	: component
f	: foam state
i	: influent
o	: effluent
b	: bulk state
s	: saturation state
p	: protein
m	: maximum

## 참고문헌

- Rijn, J. V.: *Aquaculture*, **39**, 181(1996).
- Chin, K. K., Ong, S. L. and Foo, S. C.: *Wat. Sci. Tech.*, **27**, 141 (1993).
- Chen, S., Stechy D. and Malone R. F.: in M. B. Timmons and T. M. Losordo(Eds.) "Aquaculture Water Reuse System: Engineering Design and Management: Suspended Solids Control in Recirculating Aquaculture Systems," Elsevier, Amsterdam, 61(1996).
- Clarke, A. N. and Wilson, D. J.: "Foam Flotation," Marcel Dekker, INC, New York(1972).
- Rubin, E.: "Foam Fractionation-some Recent Studies. In Theory, Practice, and Process Principles for Physical Separations," Proceedings of the Engineering Foundation Conference, M. P. Freeman and J. Fitz Patrick eds. Engineering Foundation, New York, USA(1981).
- Lemlich, R.: in R. Lemlich(Ed.) "Adsorptive Bubble Separation Techniques: Principles of Foam Fractionation and Drainage," Academic Press, New York, 33(1972).
- Choi, Y. H., Lee, J. D. and Choi S. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 63(1997).
- Cho, D. and Chang, H. N.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 445(1998).
- Suh, K. H. and Lee, M. G.: *J. Korean. Fish. Soc.*, **28**, 599(1995).
- Chen, S.: *Aquacultural Engineering*, **13**, 183(1994).
- Suh, K. H., Lee, H. G., Kim, B. J., Cho, M. C., An, S. H. and Cho, J. Y.: *J. Korean Environmental Science*, **7**, 41(1998).
- Weeks, N. C., Timmons M. B. and Chen, S.: *Aquacultural Engineering*, **11**, 251(1992).
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. and Randall, R. J.: *J. Biotech.*, **193**, 265(1951).
- Bollag, D. M. and Edelstein, S. J.: "Protein Methods," Wiley-Liss, New York, 46(1991).
- APHA, AWWA and WEF: "Standard Mmethods for the Examination of Water and Wastewater," 18th ed., EPS Group(1992).
- Korean Institute of Industry and Technology: "Standard Methods for the Examination of Environmental Pollution,"(1990).
- Wheaton, F. W., Hochheimer, J. N., Kaiser, G. E., Klones, M. J., Libey, G. S. and Easter, C. C.: in M. B. Timmons and T. M. Losordo (Eds.), "Aquaculture Water Reuse System: Engineering Design and Management: Nitrification Filter Principle," Elsevier, Amsterdam, 101(1996).
- Cho, D. and Cornee, M.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 371(1999).
- Urizee, F. and Narsimhan, G.: *Biotechnology and Bioengineering*, **51**, 384(1996).
- Urizee, F. and Narsimhan, G.: *Separation Science and Technology*, **30**, 847(1995).
- Brown, A. K., Kaul, A. and Varley, J.: *Biotechnology and Bioengineering*, **62**, 278(1999).
- Valsaraj, K. T.: in K. A. Matis(Ed.) "Flotation Science and Engineering: Removal Organics from Water by Nonfoaming Flotation," Marcel Dekker Inc., New York, 369(1995).
- Shuler, M. L. and Kargi, F.: "Bioprocess Engineering-Basic Concepts," Prentice-Hall, New Jersey, 84(1992).
- Roger, G. L. and Klementson, S. L.: *Aquaculture Engineering*, **4**, 135 (1985).
- Tchobanoglous, G. and Schroeder, E. D.: "Water Quality," Addison-Wesley Publishing Company, California, 56(1985).
- Nightingale, J. W.: "Technical Report of Karmet," Chin and Mayo Inc., Washington(1976).
- Liao, P. B. and Mayo, R. D.: *Aquaculture*, **3**, 61(1974).
- Environmental Protection Agency: "Quality Criteria for Water, Office of Technology Transfer," Washington D. C.(1976).
- Chen, S.: Ph.D. Dissertation, Cornell University, Ithaca, New York(1991).
- Suh, K. H. and Lee, M. G.: *J. Korean. Fish. Soc.*, **30**, 239(1995).