

창립 40주년 기념 특집호

저에너지(0.2 MeV) 전자가속기를 이용한 축산악취 원인물질인 암모니아, 황화수소, 메틸메르캡탄 저감연구

Removal of Ammonia, Hydrogen Sulfide, and Methyl Mercaptan as Livestock Odor Using a Low-energy (0.2 MeV) Electron Beam Accelerator

정희봄^{1),2)}, 조상희^{1),*}, 손지은¹⁾, 오용환^{1),3)}, 김태훈¹⁾, 김탁현¹⁾, 유승호¹⁾, 김동우^{1),4)}, 조영민^{2),*}

¹⁾한국원자력연구원 첨단방사선연구소, ²⁾경희대학교 환경응용과학과, ³⁾한양대학교 건설환경공학과, ⁴⁾고려대학교 지구환경과학과

Hui-Bom Jeong^{1),2)}, Sang-hee Jo^{1),*}, Jieun Son¹⁾, Yong-Hwan Oh^{1),3)}, Tae-Hun Kim¹⁾, Tak-Hyun Kim¹⁾, Seungho Yu¹⁾, DongWoo Kim^{1),4)}, Young Min Jo^{2),*}

¹⁾Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup, Republic of Korea

²⁾Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin, Republic of Korea

³⁾Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul, Republic of Korea

⁴⁾Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul, Republic of Korea

접수일 2023년 8월 25일
수정일 2023년 9월 15일
채택일 2023년 9월 17일

Received 25 August 2023
Revised 15 September 2023
Accepted 17 September 2023

***Co-corresponding author**

Sang-Hee Jo
Tel : +82-(0)63-570-3345
E-mail : shjo@kaeri.re.kr

Young-Min Jo
Tel : +82-(0)31-201-2485
E-mail : ymjo@khu.ac.kr

Abstract Livestock odor, consisting of ammonia, hydrogen sulfide, and methyl mercaptan has been a serious complaint. This work attempted to apply an electron beam technology for the control of this harsh odor using a low-energy electron beam accelerator (0.2 MeV, 1 mA, and 0.2 kW). The electron beam absorbed dose was 1, 5, and 10 kGy, and aqueous additives of water, H₂O₂, and NaOH solution to facilitate chemical decomposition were also investigated. Irradiation of 1 kGy could remove single gases of 25 ppm by 52.2%, 46.9%, and 51.9% for ammonia, hydrogen sulfide, and methyl mercaptan, respectively. For the mixture of these gases, ammonia, hydrogen sulfide, and methyl mercaptan showed lower efficiencies with 51.5%, 10.2%, and 33.7%, respectively than those for the individual gases. Addition of NaOH solution to the mixed gas was very effective in decomposition particularly for hydrogen sulfide, resulting in higher efficiency with 57.0%. The use of appropriate additives could improve removal efficiency and economic feasibility for livestock odor control.

Key words: Electron beam, Livestock odor, Absorbed dose, Ammonia, Hydrogen sulfide, Methyl mercaptan

1. 서 론

사회, 경제 발전에 따라 쾌적한 생활에 대한 관심이 증가하면서 대기, 수질, 토양, 폐기물 오염과 같은 물질 공해에 따른 민원과 더불어 악취, 소음, 먼지 등과 같은 감각공해 관련 민원도 증가하고 있다(ME, 2018).

이 가운데 축산농가 및 가축분뇨처리시설에서 발생하는 악취민원도 매년 증가하고 있는 추세이다. 이러한 문제에 대응하기 위해서는 축산관련 시설의 목적에 따라 악취의 발생원인과 악취원인물질의 종류가 달라지며 주거지역과의 인접성 등을 고려하여 적합한 맞춤형 악취관리가 필요하다. 그러나 대부분의 악취 배

출원에 동일한 배출허용기준을 적용하고 있기 때문에 축산악취 발생 및 저감과 관련하여 명확한 관리기준 및 대책이 부족한 상황이다.

축산업 관련 악취 배출원 중 양돈장에서 발생하는 주요 지정악취물질에는 암모니아(NH_3), 트리메틸아민($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$), 황화수소(H_2S), 메틸메르캅탄(CH_3SH), 프로피온산($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), n-뷰틸산($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), i-발레르산($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$) 등이 있으며, 비지정악취물질에는 아세트산($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), p-크레졸($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$) 및 인돌($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$) 등이 있다(DSI, 2018). 농·축산업에서 발생하는 암모니아는 높은 비율로 발생하며, 악취유발물질과 미세먼지의 전구물질로서 작용하여 관리가 필요하다(Liu *et al.*, 2022; Shim *et al.*, 2022). 또한, 황화수소와 메틸메르캅탄은 축산업에서 발생하는 황 함유 화합물 중에서 발생 빈도가 높고, 악취 강도가 강하기 때문에 우선적인 저감 대상물질로 알려져있다(Liu *et al.*, 2017).

일반적으로 돼지 사육을 위해 공급하는 사료의 단백질량을 제어하거나 효소 등의 첨가제를 사용함으로써 분뇨의 악취를 감소시키기도 하고, 사육시설의 구조를 개방형이 아닌 밀폐식으로 구성하여 악취확산을 방지하는 방법 등이 있다(Kim *et al.*, 2022; MAFRA, 2022; JEIH, 2007). 또한 악취가 발생할 수 있는 잠재적인 요인을 제거하는 방법 외에 이미 생성된 악취를 다양한 포집장치를 통해 저감시킨 후, 외부로 배출하는 방법이 있다. 축산시설에 적용할 수 있는 악취방지시설에는 약액세정법, 흡착탑, 바이오 필터, 바이오 커튼 등이 있다(Ha, 2018). 최근에는 오존, 코로나, 플라즈마, 광촉매와 같이 라디칼 등을 이용한 산화·환원 분해기술도 활용되고 있다(Seo *et al.*, 2019; ME, 2012). 그러나 처리 가능한 농도 범위가 한정되어 있고, 대상물질이 제한적이라는 단점이 있다. 또한 생물·화학적 처리 방법은 폐수 및 폐기물이 발생하여 2차 처리가 요구된다(Cao *et al.*, 2023; Krzysztow, *et al.*, 2017).

그러나 전자선 처리기술은 상온·상압에서 운전이 가능하며, 다른 기술들에 비해 비교적 단시간 내에 다량의 라디칼, 활성종, 이온 등을 발생시키기 때문에 고용량의 악취처리에도 높은 효율을 기대할 수 있다

(Penetrante *et al.*, 1997). 전자선은 $10^{-18}\sim 10^{-12}$ 초 사이에 고전압에 의해 전자들이 생성되어 대상물질에 조사 이루어지면 $10^{-8}\sim 10^{-1}$ 초 사이에 수많은 종류의 라디칼, 이온 등과 같은 활성종들이 생성되어 악취물질과 빠르게 반응이 진행된다(Kim *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2005; Kim, 2002). 전자선 에너지 차이(MeV)는 조사되는 물질의 투과 깊이와 관련이 있다. 1 MeV의 에너지를 지닌 전자가속기의 경우, 일반 대기 중을 기준으로 약 4.08 m, 물에서는 0.4 cm의 투과 깊이를 가진다(ICRU, 1984; Berger and Seltzer, 1983). 에너지 강도가 높아질수록 물질에 투과할 수 있는 깊이는 깊어지며, 물질의 상태(대기, 물 등)에 따라서도 투과 깊이가 달라진다. 일반적으로 환경오염물질을 처리할 때는 0.5 MeV에서 5 MeV 범위의 에너지를 갖는 전자가속기를 적용한다(IAEA, 2010).

전자선을 이용하여 질소산화물(NO , NO_2), 이산화황(SO_2), 휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs) 등과 같은 환경오염물질을 처리한 이전 선행 연구들은 대부분 1 MeV이하의 전자선을 사용하였다(Shin *et al.*, 2022; Jo *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2004). 실제로 0.2 MeV의 전자가속기는 0.5~5 MeV보다 방사선 차폐 두께가 얇기 때문에 상대적으로 설비의 크기를 줄일 수 있으므로 설치공간의 제약을 적게 받고, 초기 설치비가 상대적으로 저렴하다. 또한, 낮은 에너지를 사용하기 때문에 소비전력이 낮아 높은 경제성을 가질 수 있다. 그러나 투과 깊이가 낮아져 악취 처리를 위한 전자선에 의한 기상 물질의 분해반응을 위한 부피가 적어지고, 처리할 수 있는 유량이 감소할 수 있다는 단점이 있다.

본 연구에서는 대기오염배출원에서 오염물질을 제거할 때 일반적으로 사용하는 에너지(0.5~5 MeV)보다 낮은 0.2 MeV의 전자가속기를 적용하여 축산현장에서 발생하는 악취물질의 처리에 관한 가능성을 평가하고자 하였다. 이를 위해, 축산시설의 주요 악취원인물질인 암모니아, 황화수소, 메틸메르캅탄을 대상으로 몇 가지 변수를 적용하여 각각의 제거효율을 산출하였다. 또한, 전자선을 조사하는 과정에서 수용액

형태의 여러 가지 첨가제를 주입하여 악취의 제거 효율에 미치는 영향을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 전자선 기술을 이용하여 대표적인 세 가지 축산악취 원인물질인 암모니아, 황화수소, 메틸메르캅탄을 처리할 때 주요 영향인자인 흡수선량과 분해반응을 촉진할 수 있는 첨가제에 대하여 회분식 반응기에서 그 효과를 관찰하였다. 본 연구에서 수행한 실험조건을 표 1에 요약하였다.

Table 1. Experimental condition for odor decomposition using electron beam technology in this study.

Parameter	Experimental condition
Target compound	NH ₃ , H ₂ S, or CH ₃ SH (as single gases or a mixed gas)
Initial concentration (ppm)	25
Types of additives	H ₂ O, H ₂ O ₂ (656 mM), and NaOH (395 mM)
Amount of additive (μL)	100
Absorbed dose (kGy)	1, 5, and 10

2.1 회분식 반응기 구성 및 첨가제 제조

3 L 용량의 Tedlar bag (Polyvinyl fluoride film, C-type, 3 L, TOP trading ENG, Korea)을 회분식 반응기로 구성하였다. 기체유량계 (MFC; Mass Flow Controller, M-Series Mass Flow Meter, Alicat Scientific, USA)를 이용하여 고순도 Air (99.999%, 한국특수가스, Korea)를 정해진 유량으로 주입하였다. 이 반응기에 표준가스((1) ammonia 100.0 μmol/mol, N₂ balance, 한국특수가스, Korea, (2) hydrogen sulfide 97.0 μmol/mol, N₂ balance, 한국특수가스, Korea, (3) methyl mercaptan 102.0 μmol/mol, N₂ balance, RIGAS, Korea)를 가스용 시린지 (SGE 500 mL Jumbo syringe, TRAJAN, Australia)로 일정량을 주입하여 최종적으로 25 ppm의 단일 또는 혼합가스 시료가 되도록 준비하였다. 각각의 25 ppm 가스를 1:1:1의 부피비율로 주입하여 혼합가스 시료가 되도록 준비하였다. 반응기를 전자가속기 조사실에 옮겨 고정시키고 시험 흡수선량 (1, 5, 10 kGy)만큼 전자선을 조사하면서 내부의 가스 농도 변화량을 고찰하였다(그림 1). 즉, 전류 값을 0.05 mA로 고정시키고, 조사 시간을 변화시키는 방식으로 전자선 효과를 고찰하였다.

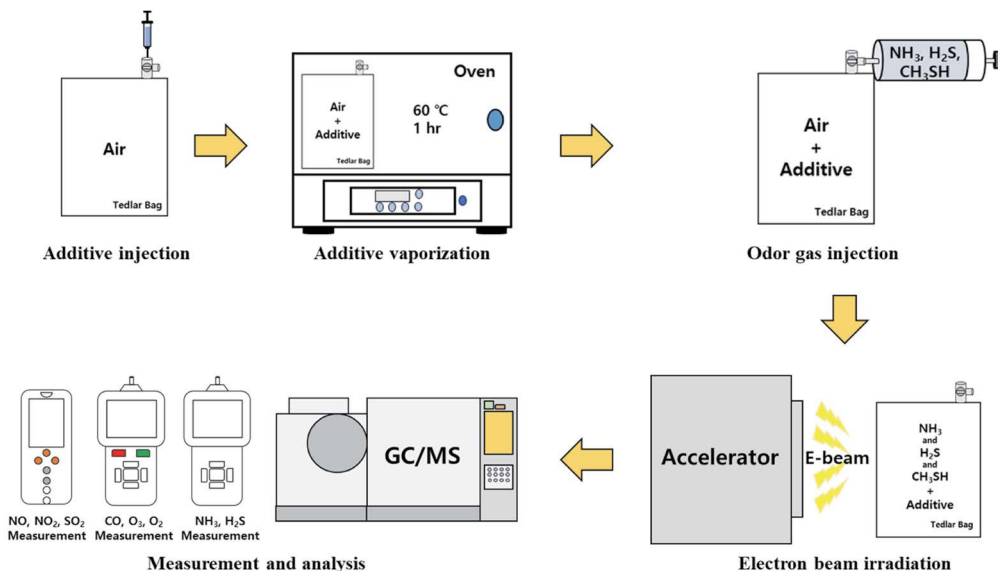


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up.

한편, 반응촉진을 위한 첨가제는 기존의 악취물질 처리방법인 약액세정법에서 사용하는 물(H₂O), 과산화수소(H₂O₂), 수산화나트륨(NaOH)을 선정하였다(Lim *et al.*, 2018; Choi and Lee, 2011; JEIH, 2007). 악취가스는 세정액과 1:1 비율로 반응하는 것을 감안하여 수용액 형태의 첨가제 농도는 25 ppm의 악취가스 1 mole당 100 µL를 기준으로 1 mole이 될 수 있게 계산하였다. 따라서, 첨가제의 농도는 656 mM (과산화수소)과 395 mM (수산화나트륨)로 준비하였다. 시린지(Model 81000, Hamilton Co., USA)를 이용하여 첨가제(물, 과산화수소, 수산화나트륨)를 100 µL씩 각각 주입한 후, 회분식 반응기를 오븐에서 60°C로 1시간 동안 가열하여 내부의 액상 첨가제를 기화시켰다. 이와 같은 실험 방법은 선행 연구를 참고하여 구성하였다(Seo *et al.*, 2022; Jo *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2018).

2.2 축산악취 및 부산물 가스 측정 분석

제조된 가스시료는 휴대용 복합가스측정기(MX6 iBrid, INDUSTRIAL SCINTIFIC, USA)와 Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS, GAS CHROMATOGRAPH GC-2010 Plus, GCMS-QP 2010 Ultra, Shimadzu, Japan)를 이용하여 정량적인 농도를 산출하였다. 부산물 형태로 생성되는 가스의 분석에는 휴대용 연소가스측정기(Testo 340, Testo, Germany)와 휴대용 가스측정기(Gas TIGER 2000, WANDI, China)를 사용하였다.

전자선 조사 전후 반응기 내부의 암모니아 농도는 전기화학센서가 장착된 복합가스 측정기를 이용하였고, 황화수소와 메틸메르캡탄의 정량적인 농도분석은 GC-MS에 HP-1 (60 m × 0.32 mm × 5 µm, Agilent, CA, United States) 컬럼을 장착하여 사용하였다. 본 연구에서는 농축장치 등을 사용하지 않고, 500 µL 크기의 루프 주입 시스템을 통해 분석하였기 때문에 방법 검출한계(Method Detection Limit; MDL) 값이 다소 높은 편이었다. GC-MS의 분석 조건은 표 2에 요약하였다.

한편, 분해반응이 진행된 후에 생성될 수 있는 부산

Table 2. Analysis condition of gas chromatography (GC)-mass spectrometry (MS).

Parameter	Condition
Inlet temperature	150°C
Type of column	Agilent HP-1 GC Column (60 m × 0.32 mm × 5 µm)
Column temperature	80°C (isothermal), Total analysis time: 6 min
Carrier gas	Helium (99.999%)
Column flow	1.5 mL/min
Detector (MS) temperature	Ion source temperature: 200°C Interface temperature: 200°C

물들이 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 오존(O₃)의 농도를 측정하기 위해 각각 적외선(이산화탄소)과 전기화학(일산화탄소, 오존) 원리의 가스측정기를 사용하였다. 또한 부산물로서의 일산화질소(NO), 이산화질소(NO₂), 이산화황(SO₂) 농도는 휴대용 연소가스측정장치(Testo 340)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 낮은 흡수선량의 전자선을 조사하여 세 가지 주요 축산악취물질인 암모니아, 황화수소, 메틸메르캡탄을 제거하는 실험을 실시하였다. 흡수선량이란 방사선이 조사대상물질에 단위질량당 흡수되는 전리방사선의 에너지 양을 의미하며, 단위는 Gy(gray, 1 Gy = 1 J/kg)를 사용한다(Chemielewski *et al.*, 2012). 흡수선량은 악취물질 분해공정에서 에너지량에 따른 운전조건을 결정할 수 있는 중요한 인자로 작용한다(Kim *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2005; Hirota *et al.*, 1995).

3.1 전자선에 의한 악취 제거효율

그림 2는 첨가제 없이 전자선만 조사하였을 때 세 가지 악취물질에 대한 제거효율을 나타내고 있다. 본 연구에서 사용한 전자가속기는 한국원자력연구원 첨단방사선연구소에서 보유 중인 저에너지 전자가속기(0.2 MeV, 1 mA, 0.2 kW, Korea Atomic Energy Research

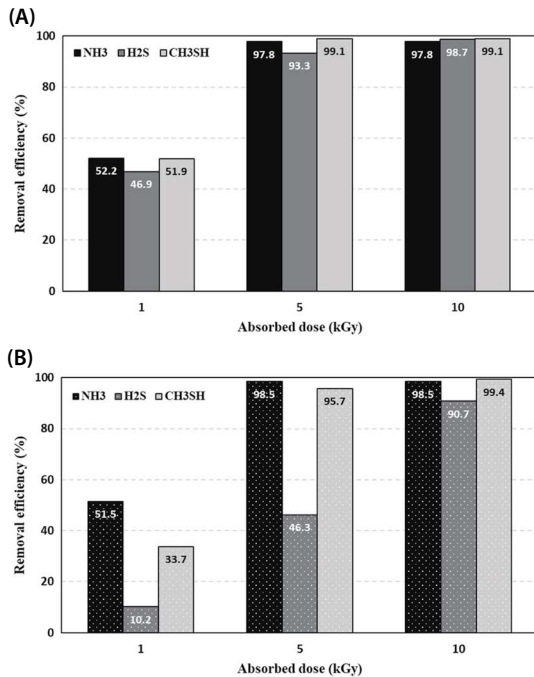


Fig. 2. Removal efficiencies of individual gases for (A) single gas phase and (B) mixed gases in terms of absorbed dose (kGy).

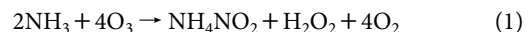
Institute, Korea)이다. 흡수선량은 기존 선행 연구들을 참고하여 일반적으로 대기오염물질 분해연구에서 주로 적용하는 영역인 1, 5, 10 kGy로 설정하여 비교하였다 (Kim *et al.*, 2018; Son *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2004). 실험대상 가스의 농도는 축산악취 현장에서 흔히 발견되는 암모니아의 농도범위에 해당하는 15~25 ppm을 참고하여 25 ppm으로 각각 준비하였다. 황화수소와 메틸메르캅탄은 현장에서는 실제로는 훨씬 낮은 농도로 검출되고 있으나, 본 연구에서는 제거효율을 효과적으로 평가하기 위하여 실험실에서 보유하고 있는 기기의 정확도가 충분한 25 ppm의 농도로 설정하였다.

전자선을 1회 조사한 회분식 반응에 대한 실험 결과, 암모니아 가스는 1 kGy에서 초기농도 (25 ppm)로부터 52.2%, 5 kGy에서 97.8%까지 감소하는 결과를 관찰할 수 있었다. 황화수소와 메틸메르캅탄 가스는 1 kGy에서 46.9%와 51.9%, 5 kGy에서 93.3%와 99.1%의

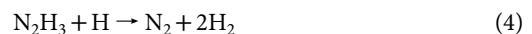
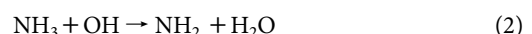
제거효율을 각각 보였다. 즉, 반응기에 가해지는 흡수선량이 증가할수록 급격하게 제거효율이 증가하는 것을 알 수 있었으나 10 kGy의 높은 흡수선량에 대해서는 세 가지 가스 모두 방법검출한계 (MDL) 미만의 낮은 농도까지 분해되는 것으로 미루어 보아 5 kGy 이상에서의 증가효율 변화폭은 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다.

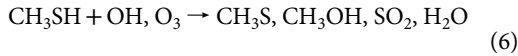
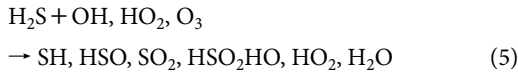
한편, 혼합가스의 분해반응에서는 암모니아, 황화수소, 메틸메르캅탄이 1 kGy에서 각각 51.5%, 10.2%, 33.7%였고, 5 kGy에서 98.5%, 46.3%, 95.7%의 제거효율을 나타냄으로써 단일가스일 때보다 다소 낮은 제거효율을 보여주었다. 이는 일정한 양의 전자 에너지가 회분식 반응기 내에 일정한 부피로 존재하는 오염가스에 가해져 하이드록실 라디칼 (OH radical)을 비롯한 활성종이 각각의 물질들과 경쟁반응을 일으켜야 하므로 개별성분의 제거효율은 낮아질 수밖에 없는 것으로 판단된다 (Son *et al.*, 2015). 1 kGy의 흡수선량에 대하여 암모니아는 단일가스로 존재할 때와 거의 유사한 제거효율을 보이지만 황화수소와 메틸메르캅탄은 상대적으로 낮은 효율을 나타냈다. 특히 황화수소는 5 kGy에 대하여 단일가스로 존재할 때는 93.3%의 높은 제거효율을 보였지만, 혼합가스 상태에서는 매우 낮은 46.3%의 낮은 효율에 머무르고 있었다.

전자가속기의 경우, 매우 순간적으로 생성되는 전자들이 악취물질에 충돌하여 수많은 종류의 라디칼이나 이온 등을 형성하면서 분자구조를 파괴한다. 전자선 반응에 의해 암모니아, 황화수소, 메틸메르캅탄은 다음과 같이 분해되는 것으로 알려져 있다 (Son *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2005; Kim, 2002).



또는





본 연구에서 선택한 악취물질인 황화수소는 황과 수소의 결합(S-H)에서 수소를 해리시키는 데 필요한 에너지가 378.7 kJ/mol이며, 메틸메르캅탄이 탄소와 수소의 결합(C-H)에서 수소를 해리시키는 데 필요한 에너지는 310.5, 370.7 kJ/mol이다. 반면 메틸메르캅탄이 일산화탄소나 이산화탄소까지 보다 완전하게 분해될 수 있기 위해 필요한 메틸기(-CH₃)로부터 수소를 이탈시키는 데 필요한 에너지량은 402 kJ/mol이다. 한편, 질소와 수소로 구성되어 있는 암모니아는 두 원소 간의 결합(N-H)에서 수소를 해리시키는 데 필요한 1차 에너지가 435 kJ/mol인 것으로 알려져 있다 (Sewarc, 1949). 따라서 황화합물질과 비교할 때, 각 원소들의 해리에너지량에 따라 암모니아가 황화수소나 메틸메르캅탄보다는 동일한 흡수선량 조사에 대해 상대적으로 낮은 분해율을 보일 가능성이 있다. 그러나 본 실험에서와 같이 저선량의 에너지를 공급하여 상대적으로 고농도인 악취가스물질을 분해하는 환경실험에서는 각 분자들을 구성하는 원자 간의 결합력에 따른 분해효율 외에 분자 간의 운동량에 따른 활성전자들과의 충돌확률이나 가스의 분자량 등도 무시 못할 영향요소로 판단된다. 따라서 암모니아의 제거효율이 타 가스와 유사할 정도의 높은 이유에 대하여는 보다 더 심층적인 추적연구가 필요하다.

3.2 반응 첨가제 주입에 따른 제거효율 고찰

악취제거용 액상세정탑에서 약품을 첨가하여 세정하는 원리는 유입되는 악취가스성분과 세정수가 기-액팽형을 이루면서 물리적인 흡수 및 화학반응을 유도함으로써 액상의 매체 내에 고정시키거나 무취물질로 전환시키는 기술이다. 본 연구에서는 전자선 반응기에 이러한 약품을 첨가함으로써 제거효율 변화에 미치는 영향을 고찰해보았다. 악취저감용 약액세정공정에서 빈번하게 사용되는 물, 수산화나트륨, 과산

화수소를 시험용 첨가제로 선택하였다 (Lim *et al.*, 2018; Choi and Lee, 2011; JEIH, 2007). 이들 물질들은 강한 전자선에 의해 공기분자로부터 형성될 수 있는 산소분자 이온이나 오존 외에 하이드록실 라디칼과 같은 활성종을 추가로 생성시킴으로써 더 효과적으로 악취물질을 분해할 수 있을 것으로 기대하였다. 이를 위해 첨가제별로 준비한 농도로 반응기에 100 μL씩 각각 주입하여 기화시켜 악취가스와 혼합되고, 조사되는 전자선에 의해 분해반응을 촉진시키고자 하였다.

그림 3은 각각의 첨가제를 투입했을 때, 개별 악취성 가스의 제거효율을 요약한 결과이다. 초기농도 25 ppm의 각각의 악취가스에 첨가제를 투입한 후, 전자선 흡수선량에 따른 제거효율을 비교하였다. 1 kGy의 전자선에 대해 수분이 첨가되었을 때는 암모니아는 52.2%에서 45.5%로 제거효율이 오히려 감소하였지만, 황화수소와 메틸메르캅탄은 크게 증가하는 것을 볼 수 있었다.

그러나 수산화나트륨의 첨가는 모든 가스에 대한 제거효율을 증가시키는 결과를 얻었다. 특히 산-알칼리 결합 및 중화반응을 유도할 수 있는 황화수소에서 눈에 띄는 높은 효율을 관찰하였다. 황화수소는 1 kGy에서 46.9%의 제거효율이 수산화나트륨 첨가에 의해 93%까지 증가하는 결과를 보여주었다. 따라서 시험대상 악취물질들에 대한 수산화나트륨의 최적 첨가량을 확보하여 투입한다면 고효율의 제거효과를 거둘 수 있을 것으로 보인다.

한편, 메틸메르캅탄은 첨가제 투입에 의해 1 kGy에서 24.7%에서 33.4%까지 효율상승 효과를 발견하였다. 5 kGy와 10 kGy에서는 흡수선량에 의한 제거효율이 높기 때문에 첨가제에 의한 효율성은 상대적으로 낮게 나타났다. 결국 첨가제는 대상 악취가스 물질별로 차별화된 분해 성능 상승 효과를 보여주었다. 암모니아와 황화수소는 수산화나트륨, 메틸메르캅탄은 1 kGy에서 확인하였듯이 과산화수소가 최적의 반응 촉진제 역할을 하는 것으로 사료된다.

그림 4는 각각의 첨가제를 투입했을 때, 혼합악취에 대한 제거효율을 요약한 결과이다. 암모니아와 메

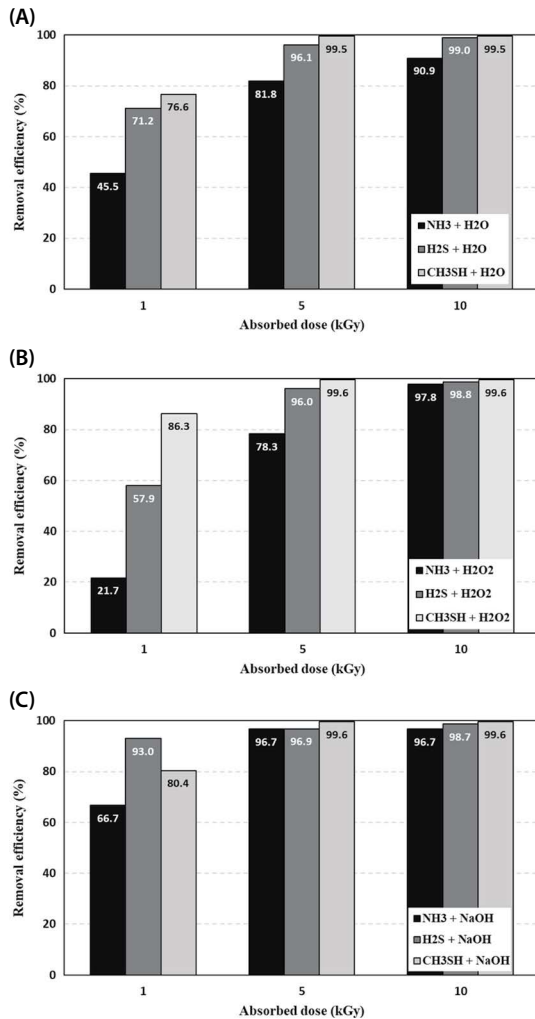


Fig. 3. Removal efficiencies of single gas phase with absorbed dose (kGy) and additives: (A) H₂O, (B) H₂O₂, and (C) NaOH.

틸메르캅탄의 경우, 물, 과산화수소의 첨가는 개별가스로 존재할 때에 비해 전자선 제거효율은 비슷하거나 다소 증가하는 경향을 확인하였다. 특히하게 암모니아의 경우, 단일가스일 때보다 혼합 상태일 때 첨가제를 주입한 조건에서 제거효율이 13~24% 정도 높게 나타났다. 암모니아는 전자선 반응에 의해 질소산화물로 산화되거나 질소(N₂)로 환원되는 반응이 동시에 일어나게 된다(Son *et al.*, 2013). 회분식 반응기에서 표준 악취 성분들을 제조할 때, 단일가스는 혼합가

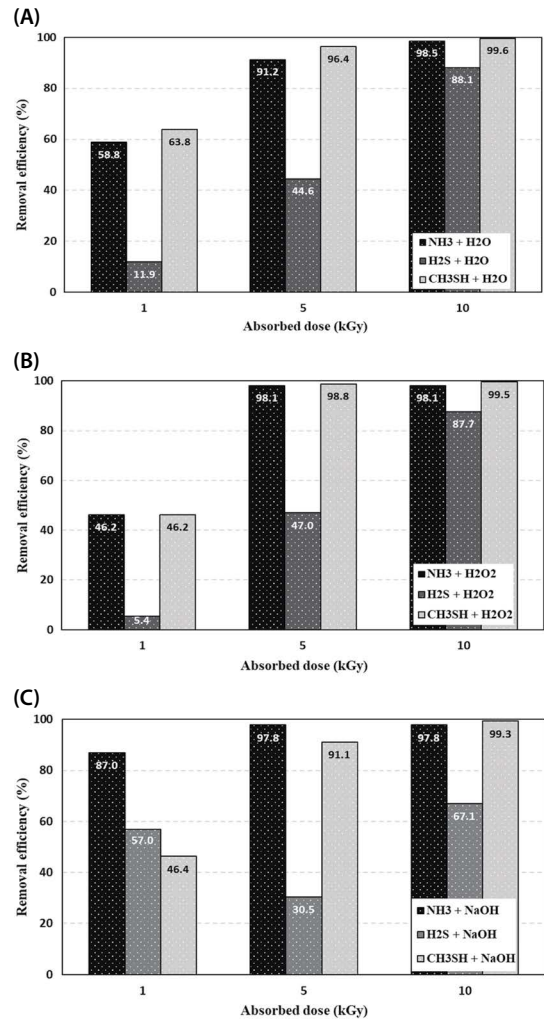


Fig. 4. Removal efficiencies of mixed gases with absorbed dose (kGy) and additives: (A) H₂O, (B) H₂O₂, and (C) NaOH.

스보다 희석을 위한 공기의 양이 더 많이 필요하다. 따라서 단일가스의 경우, 혼합가스보다 용량이 일정한 회분식 반응기 내의 산소량이 더 많기 때문에 전자선 반응으로 생성된 과량의 산소 라디칼이 N₂로의 환원반응을 방해할 수도 있다고 추측된다. 본 연구의 결과만으로 암모니아의 전자선 반응 메커니즘을 명확히 서술하기에는 한계가 있다. 전자선을 연속적으로 조사하여 비교 평가하거나 다수의 반복 실험을 통해 암모니아의 제거 경향성을 확인하는 후속 연구가 필요

할 것으로 사료된다.

수산화나트륨을 첨가제로 투입하였을 때, 황화수소의 제거효율이 가장 높은 것을 확인하였다. 첨가제로 투입한 수산화나트륨과 황화수소의 중화반응이 일어나고, 전자선에 의한 분해를 통하여 생성된 하이드록실 라디칼과 산화반응이 이루어져 효율이 증가하는 것으로 판단된다(Son and Kim, 2015). 3 kGy에서 제거효율이 감소하는 이유는 수산화나트륨과의 중화반응보다는 전자선에 의해 분해되는 과정에서 재합성되는 경우로 추측할 수 있다. 본 연구에서는 전자선 조사 없이 첨가제만 반응기에 주입하여 악취 성분들의 제거효율을 확인하지는 못하였다. 유사한 실험 방식(전자선 조사+수산화나트륨 첨가제 주입)으로 이산화황을 회분식으로 처리한 선행 연구 결과(Seo *et al.*, 2022)를 살펴보면 황 성분이 포함된 이산화황 가스의 경우, 전자선만 조사(10 kGy)한 제거효율과 첨가제만 주입한 제거효율이 둘다 50% 수준으로 유사하게 나타났다. 반면에 전자선 조사와 첨가제 주입이 동시에 이루어진 경우에는 이산화황 제거효율이 90% 수준까지 증가하였다. 이를 미루어보아 전자선 조사와 첨가제 주입이 결합된 복합공정이 제거효율을 증가시키는 상승효과를 유도할 수 있을 것으로 추측된다.

3.3 전자선 처리 공정에 의한 부산물 발생

축산악취 원인물질을 전자선 기술로 저감시키고자 할 때, 생성될 수 있는 부산물에 대하여 정량적으로 고찰하여 그림 5와 6에 요약하였다. 황화수소와 메틸메르캡탄을 대상으로 반응의 완성도를 평가할 수 있는 생산물로서 일산화탄소와 이산화황에 대하여 분석하였다. 암모니아는 이론적으로 일산화탄소나 이산화황이 생성될 수 없기 때문에 본 연구에서는 제외하였다. 부산물로서의 이산화황의 경우, 황화수소와 메틸메르캡탄이 하이드록실 라디칼이나 오존과 직접 반응하여 산화물의 형태로 발생할 수 있다(Son *et al.*, 2012). 일산화탄소는 메틸기가 산화되어 생성되기 때문에 메틸메르캡탄의 제거효율과 분해 정도를 알 수 있다. 본 회분식 반응에서는 최종 이산화탄소가 거의 검출되지 않았으므로 일산화탄소를 통하여 반응의 진

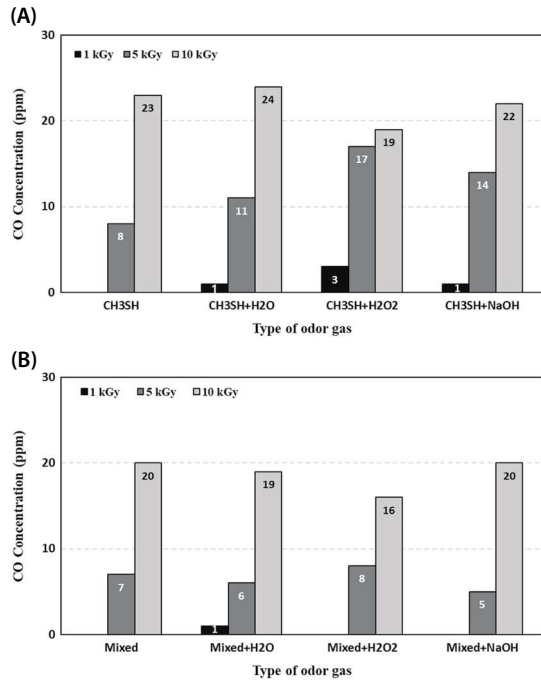


Fig. 5. Concentration of by-product (CO) by various absorbed dose (kGy) and additive type: (A) CH₃SH single gas and (B) mixed gases.

행정도를 추정하고자 하였다.

그림 5는 메틸메르캡탄을 중심으로 개별가스와 혼합가스로 구성하였을 경우에 대하여 흡수선량과 첨가제를 변수로 실험하여 일산화탄소로의 전환율을 관찰한 결과이다. 유기화합물의 완전분해반응에서는 이산화탄소로 전환되는 것이 바람직하지만 예비실험을 통하여 관찰한 결과를 토대로 본 연구에서는 일산화탄소로 전환되는 정량적인 과정에 대하여 고찰하였다. 즉, 메틸메르캡탄은 질소(N₂) 계열의 라디칼보다는 산소(O₂) 계열의 라디칼에 더 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있지만, 회분식 반응기 구조상 산소가 지속적으로 공급되어 산소가 풍부한 환경이 제고되는 구조가 아니었으므로 이산화탄소로 완전분해되기에는 라디칼 및 에너지가 적었던 것으로 판단된다. 강한 에너지의 전자선이 조사됨으로써 다양한 활성종이 형성되면서 25 ppm의 메틸메르캡탄 가운데 96%가 완전히 분해되어 일산화탄소로 전환된 것으로 판단할 수 있

다. 인가한 전자선의 강도가 높을수록 일산화탄소 전환율도 높게 나타났다. 10 kGy의 흡수선량에 대하여 최종 생성물로서의 일산화탄소는 첨가제에 따라 과산화수소에서 19 ppm, 물에서 24 ppm까지 검출되었다. 그러나 1 kGy의 흡수선량에 대하여는 첨가제가 공존할 때 76.3~86.3%가 분해되었지만, 1 ppm과 3 ppm 정도의 일산화탄소만이 검출될 것으로 미루어보아 첨가제에 의한 일정한 경향을 찾아볼 수 없었다.

혼합가스 내에서도 유사한 경향이 도출되었는데, 에너지량의 분산으로 인해 개별가스로 존재할 때보다 다소 낮은 전환율을 보여주었다. 혼합가스인 황화수소와 암모니아는 이론적으로 일산화탄소를 형성하지 않기 때문에 반응기에서 배출되는 가스 중의 일산화탄소는 거의 모두 메틸메르캅탄의 분해로부터 생성되는 것으로 보인다. 또다른 특이점은 5 kGy의 흡수선량에서는 일산화탄소로의 전환에 첨가제가 거의 영향을 주지 못한 채, 5 ppm에서 8 ppm까지 검출되었다. 추후 전자선 및 첨가제 융합공정이 현장에 적용되기 위해서는 전자선(흡수선량, 조사 전류값 등) 및 첨가제(농도, 분사유량 등)의 운전변수를 최적화하여 일산화탄소의 생성을 최대한 억제하거나 산소이온이나 라디칼의 생성을 증가시켜 이산화탄소로 완전 분해할 수 있는 방법을 고찰할 필요가 있다.

그림 6에 황화수소와 메틸메르캅탄이 전자선 에너지에 의해 공기 중에서 산화되면서 이산화황으로 전환되는 양을 살펴보았다. 첨가제 사용이 없는 상태에서 25 ppm의 황화수소와 메틸메르캅탄으로부터 4~8 ppm과 5~11 ppm의 이산화황이 각각 발생하였고, 첨가제가 공존할 때 황화수소는 약간 높은 농도의 이산화황을 형성하는 반면에 메틸메르캅탄은 낮은 흡수선량인 1 kGy에서는 7 ppm으로 나타났지만, 5 kGy와 10 kGy에서는 10 ppm과 9 ppm으로 오히려 약간 감소하는 결과를 얻었다. 무엇보다 수산화나트륨이 가해지면 황화수소와 메틸메르캅탄 모두 이산화황을 거의 형성하지 못하는 것으로 나타났다. 수산화나트륨 첨가제에 의해 5 kGy와 10 kGy에서 56%와 88%의 일산화탄소 전환율을 보여줬던 메틸메르캅탄은 모든 흡수

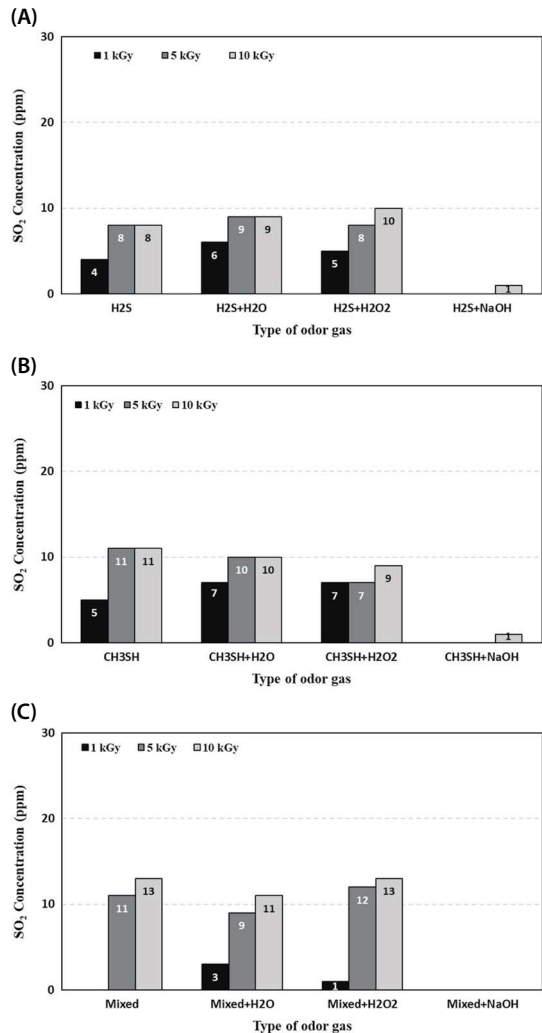


Fig. 6. Concentration of by-product (SO₂) by various absorbed dose (kGy) and additive type: (A) H₂S single gas, (B) CH₃SH single gas, and (C) mixed gases.

선량에서 1 ppm 이하의 낮은 이산화황 전환율을 보여 줌으로써 분자 내 황 원소의 화학적 전이를 세밀하게 추적해볼 필요가 있다. 동시에 황화수소에서 수산화나트륨의 첨가가 어떠한 원인으로 황 성분을 이산화황이 아닌 또다른 화학구조로 전환되는지를 살펴볼 필요가 있다. 그러나 세 가지 혼합가스에 대하여 수산화나트륨을 제외하고는 첨가제의 유무에 관계 없이 일정량의 이산화황을 생성시키는 것으로 나타났다.

그럼에도 불구하고 그림 3에서 얻은 각 물질의 제거 효율은 수산화나트륨을 첨가했을 때 가장 우수하였는 바, 화학적으로 완전한 분해경로인 일산화탄소와 이산화황까지는 가지 않더라도 또다른 화합물로 변환되는 것으로 알 수 있다.

본 연구에서는 고순도 공기로 희석한 표준가스(암모니아, 황화수소, 메틸메르캅탄)를 이용하여 전자선 및 첨가제 반응에 대한 부산물 거동을 확인하고자 하였지만, 부산물 측정 방식의 한계와 일반적으로 가스에 전자선을 조사하였을 때 이온 또는 염 형태의 에어로졸로 전환되는 점을 고려하면 전자선 반응의 부산물 생성을 엄밀하게 해석하기에는 한계가 있다. 이를 극복하기 위해서는 전자선 조사 후 가스상 물질의 분석뿐만 아니라 이온 성분, 필터에 여과된 에어로졸의 표면 및 원소 분석 등을 통해 다각도의 정성·정량 분석이 수반되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 축산시설의 주요 악취원인물질인 암모니아, 황화수소, 메틸메르캅탄을 중심으로 전자선을 이용하여 제어 특성을 확인하고자 하였다. 또한, 전자선 조사 과정에서 수용액 형태의 첨가제(물, 과산화수소, 수산화나트륨)를 주입하여 제거효율에 미치는 영향과 생성되는 부산물에 대하여 연구를 수행하였다. 악취물질 종류에 관계 없이 세 가지 성분의 평균 제거효율은 흡수선량 1 kGy에서는 50.3%, 5 kGy에서 96.7%, 10 kGy에서는 98.5%로 제거효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 수산화나트륨을 첨가제로 사용하면 혼합가스에 전자선만을 조사(1 kGy)한 경우보다 황화수소의 제거효율이 추가적으로 46.1% 증가하여 93.0%를 기록하였다. 전자선 조사 공정에서 적정량의 첨가제를 사용하는 것이 제거효율이 낮은 물질(특히, 황화수소)의 분해 과정에서 추가적인 하이드록실 라디칼 공급으로 인한 산화반응 증가 및 수산화나트륨과의 중화반응을 통하여 높은 제거효율을

달성시키는 데에 효과적인 것을 확인하였다. 전자선 조사 중 첨가제를 사용하였을 때, 낮은 흡수선량(1 kGy)에서 악취물질의 제거효율을 추가로 증가시킬 수 있으므로 일정 수준의 제거효율을 목표로 할 경우, 전자선 운전 비용을 낮출 수 있어 경제성을 확보할 수 있을 것으로 보인다. 하지만, 저에너지 전자가속기를 이용한 축산악취 원인 물질 제어 시 분해산물로 발생하는 이산화황, 일산화탄소 등에 대한 발생 특성과 다양한 혼합 악취물질을 효과적으로 처리하기 위하여 첨가제의 종류 및 비율에 따른 후속 연구가 필요하다고 판단된다. 더불어, 배출허용기준과 인간이 느끼는 최소감지농도 수준인 ppb에서의 제거효율과 분해산물 특성에 대한 연구가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

본 결과물은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 ‘축산현안대응산업화기술개발사업’의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 321087-5).

References

- Berger, M.J., Seltzer, S.M. (1983) Stopping Powers and Ranges of Electrons and Positrons, National Bureau of Standards (USA), Technical Report NBSIR-82-2550-A, 1983.
- Cao, T., Zheng, Y., Dong, H. (2023) Control of odor emission from livestock farms: A review, *Environmental Research*, 225, 11545.
- Chmielewski, A.G., Sun, Y., Pawelec, A., Licki, J., Dobrowolski, A., Zimek, Z., Witman, S. (2012) Treatment of off-gases containing NO_x by electron beam, *Catalysis Today*, 191, 159-164.
- Choi, H.I., Lee, J.K. (2011) Study on the Odor from Each Process of Livestock Waste Treatment Plants, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, 10(2), 74-84, (in Korean with English abstract).
- DAEJEON SEJONG RESEARCH INSTITUTE (DSI) (2018) Research on measures to improve livestock odors in Sejong City,

- 51-63.
- Ha, T.H. (2018) Current state of technology for reducing livestock odor, Magazine of the Korean Society of Agricultural Engineers, 60(2), 11-15.
- Hirota, K., Mätzing, H., Paur, H.-R., Woletz, K. (1995) Analyses of products formed by electron beam treatment of VOC/Air mixtures, Radiation Physics and Chemistry, 45(4), 649-655.
- International Atomic Energy Agency (IAEA) (2010) Use of Mathematical Modeling in Electron Beam Processing: A Guidebook, 6-7.
- International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU) (1984) Stopping Powers for Electrons and Positrons, ICRU Report 37.
- Jellabukdo Institute of Health & Environment Research (JEIH) (2007) Research on odor reduction measures for environmental basic facilities.
- Jo, S.H., Kim, K.M., Seo, S.H., Kim, T.H., Yu, S.H., Kim, T.H., Son, Y.S. (2021) A study on additives to improve electron beam technology for NO_x and SO₂ reduction, Radiation Physics and Chemistry, 183, 109397.
- Kim, J.C. (2002) Factors affecting aromatic VOC removal by electron beam treatment, Radiation Physics and Chemistry, 65, 429-435.
- Kim, J.H., Ko, G.P., Son, K.H., Ku, B.H., Bang, M.A., Kang, M.J., Park, H.Y. (2022) Arazyme in combination with dietary carbohydrolases influences odor emission and gut microbiome in growing-finishing pigs, Science of The Total Environment, 848, 157736.
- Kim, J.K., Han, B.S., Kim, Y.R., Lee, J.H., Park, C.R., Kim, J.C., Kim, J.C., Kim, K.J. (2004) Removal of VOCs by hybrid electron beam reactor with catalyst bed, Radiation Physics and Chemistry, 71, 427-430.
- Kim, K.J., Kim, J.C., Kim, J.K., Sunwoo, Y. (2005) Development of hybrid technology using E-beam and catalyst for aromatic VOCs control, Radiation Physics and Chemistry, 73, 85-90.
- Kim, K.J., Kim, J.H., Son, Y.S., Chung, S.G., Kim, J.C. (2012) Advanced oxidation of aromatic VOCs using a pilot system with electron beam-catalyst coupling, Radiation and Physics and Chemistry, 81, 561-565.
- Kim, K.M., Seo, S.H., Park, J.H., Kim, T.H., Lee, J.H., Son, Y.S. (2018) A study on Additives for Improvement of SO₂ Removal Process using an Electron Beam, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(6), 772-779.
- Krzysztof, B., Katarzyna, K., Damian, K., Krzysztof, U., Violetta, K. (2017) Biological methods for odor treatment-A review, Journal of Cleaner Production, 152, 223-241.
- Lim, J.Y., Jeon, Y.B., Song, S.J., Cho, Y.G., Kim, J.H. (2018) Characteristic of odor from feed manufactory and evaluation of odor reduction efficiency using chemical scrubber, Journal of Odor and Indoor Environment, 17(4), 389-395, (in Korean with English abstract).
- Liu, L., Xu, W., Zhong, B., Guo, Y., Lu, X., Zhao, Y., He, W., Wang, S., Zhang, X., Liu, X., Vitousek, P. (2022) Exploring global changes in agricultural ammonia emission and their contribution to nitrogen deposition since 1980, Proceedings of the National Academy of Sciences, 119(14).
- Liu, S., Ni, J.Q., Radcliffe, J.S., Vonderohe, C. (2017) Hydrogen sulfide emissions from a swine building affected by dietary crude protein, Journal of Environmental Management, 204, 136-403.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (2022) Livestock industry Presidential Decree No. 32692.
- Ministry of Environment (ME) (2012) Odor Management Manual. [cited 2020 March 18]; Available from: URL: http://www.me.go.kr/home/web/policy_data/read.do?menuId=10262&seq=6927
- Ministry of Environment (ME) (2018) Odor civil complaints. [cited 2022 December 29]; Available from: URL : https://stat.me.go.kr/portal/stat/easyStatPage/DT_106N_99_2400002.do
- Park, K.N., Kim, K.J., Kim, J.C., Sunwoo, Y., Song, H.N. (2005) Removal efficiency of toluene by EBeam-Catalyst coupling system, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 21(6), 667-673.
- Penetrante, B.M., Hsiao, M.C., Merritt, B.T., Vogtlin, G.E., Kuthi, A., Burkhart, C.P., Bayless, J.R. (1997) Decomposition of methylene chloride by electron beam and pulsed corona processing, Physics Letters A, 235, 76-82.
- Seo, S.H., Jo, S.H., Oh, Y.H., Kim, T.H., Son, Y.S. (2022) Selection of additives to improve the efficiency of NO_x and SO₂ treatment in electron beam process, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10, 108849.
- Seo, S.H., Park, J.H., Kim, K.M., Kim, T.H., Kim, H.Y., Son, Y.S. (2019) Decomposition of volatile fatty acids using electron beam irradiation, Chemical Engineering Journal, 360, 494-500.
- Sewarc, M. (1949) The dissociation energy of the first N-H bond in Ammonia, The Journal of Chemical Physics, 17, 505-507.
- Shim, C., Han, J., Henze, D.K., Shephard, M.W., Zhu, L., Moon, N., Kharol, S.K., Dammers, E., Cady-Pereira, K. (2022) Impact of NH₃ Emissions on Particulate Matter Pollution in South Korea: A Case Study of the Seoul Metropolitan Area, Atmosphere, 13, 1227.

- Shin, J.K., Jo, S.H., Kim, T.H., Oh, Y.H., Yu, S.H., Son, Y.S., Kim, T.H. (2022) Removal of NOx using electron beam process with NaOH spraying, *Nuclear Engineering and Technology*, 54, 486-492.
- Son, Y.S., Jung, I.H., Lee, S.J., Koutrakis, P., Kim, J.C. (2015) Decomposition of sulfur compounds by radiolysis: II. By-products and mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, 269, 27-34.
- Son, Y.S., Kim, J.C. (2015) Decomposition of sulfur compounds by radiolysis: I. Influential factors, *Chemical Engineering Journal*, 262, 217-223.
- Son, Y.S., Kim, K.H., Kim, K.J., Kim, J.C. (2013) Ammonia decomposition using electron beam, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 617-629.
- Son, Y.S., Son, Y.S., Park, J.H., Kim, P.H., Kim, J.C. (2012) Oxidation of gaseous styrene by electron beam irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 686-692.

Authors Information

- 정희봄 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 대학원생, 경희대학교 환경응용과학과 박사과정) (jhb1996@kaeri.re.kr)
- 조상희 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 선임연구원) (shjo@kaeri.re.kr)
- 손지은 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 선임연구원) (json@kaeri.re.kr)
- 오용환 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 대학원생, 한양대학교 건설환경공학과 박사과정) (oyh12@kaeri.re.kr)
- 김태훈 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 책임연구원) (thkim30@kaeri.re.kr)
- 김탁현 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 책임연구원) (tkhk@kaeri.re.kr)
- 유승호 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 책임연구원) (yuse@kaeri.re.kr)
- 김동우 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 대학원생, 고려대학교 지구환경과학과 박사과정) (dwkdwk1405@kaeri.re.kr)
- 조영민 (경희대학교 환경응용과학과 교수) (ymjo@khu.ac.kr)