

은 나노 콜로이드를 이용한 돼지분뇨의 악취 저감 효과

김구필¹ · 최영수^{1*} · 오광현¹ · 구경본¹ · 서상룡¹ · 유수남¹ · 이경환¹

¹전남대학교 지역바이오시스템공학과

Reduction of Odor Emission from Swine Excreta using Silver Nano Colloid

Koo Pil Kim¹, Young Soo Choi^{1*}, Kwang Hyun Oh¹, Kyung Bon Koo¹, Sang Ryong Suh¹, Soo Nam Yoo¹, Kyeong Hwan Lee¹

¹Department of Rural and Biosystems Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

(Received: September 16th, 2011; Revised: September 27th, 2011; Accepted: October 5th, 2011)

Abstract

The effect of SNC(silver nano colloid) on the emission reduction of odors such as ammonia (NH₃), hydrogen sulfide (H₂S), and methane (CH₄) from swine excreta was studied. Silver has been used as an universal antibiotic substance and can reduce the emission of some gases by sterilizing action. Therefore, an apparatus which produces SNC was developed and was conducted its performance test. Also, the SNC made by the apparatus was applied to swine excreta sampled from a piggery in order to find the effect on the reduction of odor emission.

An electrolysis apparatus was developed to produce SNC and its capacity was 0.024 ppm/hr · L. The effects of SNC on the reduction of odor emission from swine excreta were tested for bad smell gases of ammonia (NH₃), hydrogen sulfide (H₂S) and methane (CH₄).

For ammonia gas, factorial experiments were conducted to find the effects of concentration and application rate of SNC. The test results for the different concentrations of 20 ppm, 50 ppm, and 100 ppm showed that the more concentration of SNC was increased, the more emission reduction of ammonia gas increased. From the test results about the effect of application rate, the more SNC was applied, the more emission reduction of NH₃ increased. In order to reduce the concentration of NH₃ below 5 ppm, SNC of 50 ppm is recommended to be applied at an interval of 6 hours, and is mixed with swine excreta in the volumetric ratio of 4:1.

For hydrogen sulfide gas, the concentration was decreased as time went by and was reduced rapidly in the first stage of the tests for all applied concentrations of SNC (20 ppm, 50 ppm, and 100 ppm). Especially, when 100 ml of SNC with 100 ppm was applied, emission of hydrogen sulfide gas was reduced rapidly during early 4 hours after the application of SNC. And, concentration of hydrogen sulfide gas was maintained below 20 ppm after 12 hours.

For methane gas, t-test showed that there was no significance on the effect of its application for all applied concentrations of SNC. Therefore, it was concluded that the application of SNC on swine excreta had no effect on the emission reduction of CH₄.

Keywords : Silver nano colloid, Electrolysis, Reduction of odor Emission, Swine excreta

1. 서론

2005년 2월 10일에 환경부에서 시행한 악취방지법에서 정한 48개의 악취배출시설 중 하나로 축산시설이 지정됨에 따라 축사악취의 저감 노력은 불가피한 실정이다. 악취방지법

*Corresponding author: Young Soo Choi
Tel: +82-62-530-2157; Fax: +82-62-530-2159
E-mail: y-choi@chonnam.ac.kr

시행 첫 해에 조사된 국내 총 2,008개소의 악취배출 지도·점검대상 사업장 중 적색사업장으로 분류된 211개 사업장의 12.3%에 해당하는 26개소가 축산시설이라는 조사보고는 축산시설의 악취문제가 심각한 수준임을 보여준다. 축사의 악취는 불쾌감, 혐오감 유발은 물론 눈이나 호흡기 점막과 식욕 감퇴·구토·두통·불면·알레르기 증상 등의 원인이 된다. 또한 심리적으로 정서생활의 방해, 작업능률의 저하 등의 원인이 되기도 한다.

악취 문제를 해결하기 위한 방법으로는 악취를 유발하는 물질에 플라스틱이나 짚 등으로 덮어서 악취가 확산되는 것을 방지하는 방법과 악취 저감제나 은폐제 같은 액체를 살포하여 악취를 제거하는 방법 등이 있다(Oh, 2007). 최근에는 금속을 나노화 시키는 기술이 발전함에 따라 은 나노 입자를 이용한 암모니아, 황화수소 등의 악취 제거에 관한 연구가 수행되었다(Song et al., 2006; Shin et al., 2007). 은(Ag)은 오래전부터 보편적인 항균성 물질로 일상생활에 이용되어 왔으며, 특히 은 나노 입자의 항균 효과는 동일한 은 농도를 기준으로 하였을 때 은 이온의 항균 효과보다 약 20배 좋은 것으로 보고되었다(KIm et al., 2005). 일반적인 은 나노 입자의 제조는 AgNO₃ 용액을 고체 지지체 표면에 광증착(photo-deposition)시키는 방법이 사용되고 있으나, 전기분해법을 이용한 은 나노 입자의 제조에 관한 연구에서는 100 nm 이하 크기의 입자를 제조할 수 있다고 보고하였다(Lee S. H., 2006; Lee W. Y., 2007).

본 연구는 은 이온의 항균효과를 이용하여 악취 원인 물질 중 하나인 돼지분뇨에서 발생하는 악취의 저감 효과를 규명하고자 수행되었다. 이를 위해 은 나노 콜로이드 발생장치를 개발하고, 제조된 은 나노 콜로이드를 돼지분뇨에 살포하여 악취의 주요 성분인 암모니아, 황화수소, 메탄가스의 저감효과를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

가. 은 나노 콜로이드(SNC) 발생장치

SNC 발생장치는 전해조, 전원, 전해용기, 2개의 전극, 제어부 등으로 구성되어있다. 제조하고자하는 SNC의 양과 농도는 제어부에 설정값을 입력하여 결정할 수 있으며, 설정값에 도달하면 부저 소리와 함께 자동으로 멈추게 된다. 실험에 사용된 SNC 발생장치의 사양은 표 1에 나타내었다. 전극 중 양극에는 고순도의 은판을 연결하고 음극에는 스테인레스강을 연결하면 양극에서 은 나노이온과 전자가 발생하게 된다.

전해조는 전해용액을 연속적으로 흘려보내는 연속식과 일 단 저장해서 전해하는 배치식 등이 있으며, 본 연구에서는 발생효율을 높이기 위하여 연속식 발생장치로 구성하였다. 전

Table 1 Specifications of SNC generator

Item	Specification
Silver electrode	8 mm × 20 mm × 5 mm
Power supply	SKS-250T (24VDC, 10A)
PLC module	XBM-DR16S (LS IS)
Pump (circulation)	18 L/min
Pump (ejection)	140 L/min

원으로는 최대출력 직류전압 24V, 최대출력전류 10A의 정류기를 사용하였으며, 전해용기는 내부식성과 전기절연성이 좋은 경질 PVC 재질을 사용하였다.

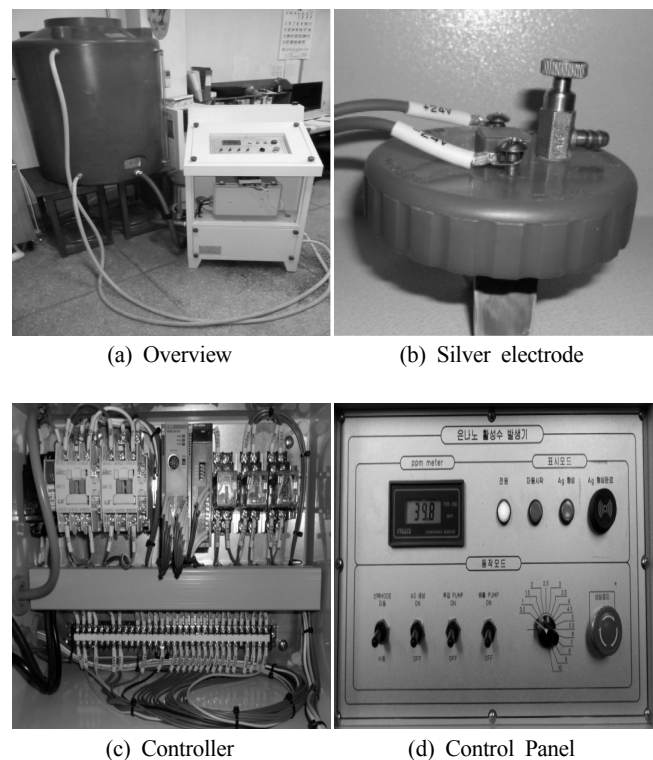


Fig. 1 Main components of SNC generator.

나. 악취가스 저감효과 실험

발생장치를 이용하여 제조한 SNC를 악취 원인 물질인 돼지분뇨에 살포함으로써 SNC의 농도와 살포량에 따른 악취가스(NH₃, H₂S, CH₄) 저감효과 실험을 실시하였다.

본 실험을 위하여 돈사에서 배출되는 돼지분뇨 50 ml를 고액분리하여 1 L Mason Jar에 충전한 후 30°C에서 항온배양 실험을 수행하였다. 실험기간 동안 발생하는 NH₃, H₂S, CH₄를 일정시간 간격으로 측정하였으며, 각 처리는 5반복 하였다. 퇴비화 기간 동안 방출된 NH₃는 주기적으로 Jar에 0.01 N H₂SO₄ 10 ml가 든 20 ml vial을 넣어 포집한 후 Kjeldahl로 증류하여 0.01 N NaOH로 적정(산염기 적정법)하여 계산

하였고(Keeney et al., 1982), H₂S와 CH₄를 측정하기 위해 Jar 마개에 구멍을 뚫고 가스의 손실을 방지하기 위해 septa를 설치한 후 주사기를 이용하여 주기적으로 가스를 채취하여 4 ml vial에 옮긴 후 바로 H₂S와 CH₄를 측정하였다. 포집된 가스 시료 중 4 ml는 H₂S를 분석하기 위해 1 L/min의 펌프량을 유지한 채 휴대용 가스측정기 (ToxiRAE3, USA)에 주입하여 측정하였으며 가스측정기의 사양은 표 2에 나타내었다. 그리고 4 ml의 시료는 CH₄을 분석하기 위해 Porapak Q 컬럼을 사용한 GC/FID(7890A GC System, Agilent Technologies, USA)에 주입하여 측정하였다.



Fig. 2 NH₃ gas collection jar.



Fig. 3 H₂S gas collection jar.

Table 2 Specifications of ToxiRAE3 for measuring H₂S

Item	Specification
Range	0~100 ppm
Resolution	0.1 ppm
Response time	under 12 seconds
Operating temperature	-20 ~ +60°C
Humidity	0~95% relative humidity

3. 결과 및 고찰

가. SNC 발생장치

제작된 SNC 발생장치는 작동시간에 비례하여 SNC의 농도를 증가시키며, 그 제조용량은 0.024 ppm/hr·L이다. 저장탱크 내의 물은 순환펌프에 의해 전해조로 이동하며, 은 전극에서 전기분해에 의해 발생하는 은 나노입자가 물과 혼합되어 콜로이드 형태로 변하면서 저장탱크로 다시 유입되게 된다. 이러한 일련의 과정이 반복되면서 저장탱크의 물이 SNC로 변하게 되며 설정된 농도와 연동된 작동시간이 끝나면 발생장치는 자동으로 정지한다. SNC 발생장치의 제조능력을 평가하고자 20 L의 물을 일정시간 동안 순환시켜 얻은 SNC의 농도를 측정하였다. 작동시간에 따른 SNC 농도간의 회귀식은 식(1)과 같이 나타났으며 결정계수는 1.0이었다. 발생된 은의 농도는 ICP-OES(Optima 7000DV, Perkin-Elmer)를 사용하여 측정하였다.

$$\mu_3 = \sum_{i=0}^{L-1} (z_i - m)^3 p(z_i) \quad (1)$$

Where,

x : time (hr)

y : concentratio of SNC (ppm)

나. SNC의 악취 가스 저감 효과

1) 유의성 분석검증

표 3은 본 연구에서 수행한 요인실험 결과의 유의성분석 결과이다. NH₃ 가스의 경우에는 대부분의 수준에서 유의성이 나타나 SNC의 처리효과가 있는 것으로 나타났다. H₂S 가스의 경우에는 SNC의 농도가 100 ppm의 경우에만 유의성이 인정되었고 나머지의 경우에는 효과가 없는 것으로 나타났다. CH₄ 가스는 모두 유의성이 나타나지 않아 SNC의 처리에 따른 CH₄ 가스 저감 효과는 없는 것으로 판단되었다.

2) NH₃ 가스 저감 효과

가) SNC 농도 영향

SNC 농도의 변화에 따른 NH₃ 가스 저감효과를 알아보기 위하여 돼지분뇨 50 ml 샘플에 50 ml의 SNC 3가지 농도(20 ppm, 50 ppm, 100 ppm)를 각각 살포하고 NH₃ 가스 농도를 측정하였다. 그림 4에 나타난 바와 같이 SNC를 살포하였어도 시간이 경과함에 따라 NH₃ 가스 발생은 증가하였으나 SNC의 농도가 높을수록 NH₃ 가스 저감효과는 더욱 높았으므로 나타났다. SNC 처리에 따른 악취저감효과는 다음 식(2)과 같은 가스 발생 저감율로 나타내었다.

Table 3 T-test results of the experiments

Gas	SNC		DF	Concentration of gas after SNC treatment (ppm)		
	Volume (ml)	Concentration (ppm)		4 hr	8 hr	12 hr
NH ₃	50	none	5	5.00	19.33	24.00
	50	50		3.00	7.00**	15.33*
	100			1.33**	4.67**	9.00**
	200			0.67**	3.00**	5.33**
	50	none	5	6.67	20.33	23.33
	50	20		5.00	12.00**	19.33
		50		3.00*	7.00**	15.33*
		100		1.00**	5.67**	12.33**
H ₂ S	100	none	5	85.70	46.45	35.95
	100	20		57.80	32.40	25.40
		50		41.15	25.35	18.70*
		100		24.50*	12.30*	7.55**
CH ₄	50	none	5	91.00	92.00	110.00
	100	20		68.67	77.67	88.00
		50		72.33	105.33	118.33
		100		78.33	84.33	122.00

*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ns: not significant at 0.05 level

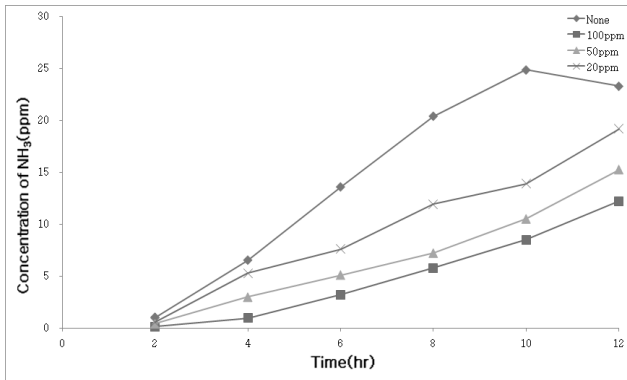


Fig. 4 Effects on NH₃ according to SNC concentrations.

$$\text{가스발생 저감율(\%)} = \frac{\text{무처리시 가스농도} - \text{처리시 가스농도}}{\text{무처리시 가스농도}} \times 100 \quad (2)$$

그림 5는 SNC 농도에 따른 NH₃ 가스발생 저감율을 나타낸 것이다. 전체적으로 시간경과에 따라 저감율은 약간 낮아지는 경향을 나타내었고 100 ppm 이하의 경우는 4시간 경과 시 저감율이 낮게 나타났다. 50 ppm의 경우는 측정기간 동안 55~65% 저감율을 유지하였으며, 6시간이 경과하기 전까지 5 ppm 이하로 가스발생의 억제가 가능하므로 50 ppm 정도의 농도로 6시간 주기로 SNC를 살포하는 것이 NH₃ 가스 저감 효과 측면에서는 경제적인 것으로 판단되었다. 돈사에 대한 가스배출허용기준은 아직 수립되지 않았으며, 대기환경보호

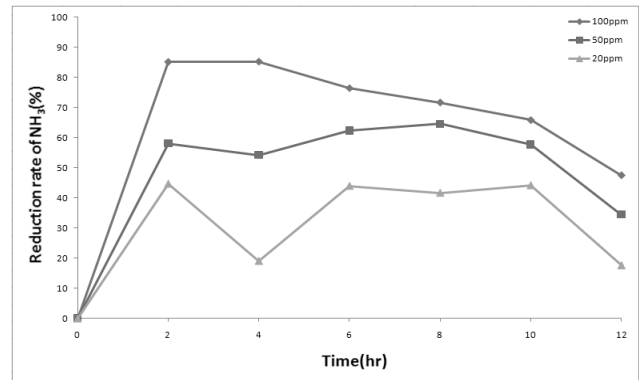


Fig. 5 Reduction rates of NH₃ according to SNC concentrations.

법(2010)에는 대기환경오염물질 중 NH₃ 가스 배출허용기준을 50 ppm 이하로 규정하고 있다.

나) SNC 살포량의 효과

SNC 살포량에 따른 효과를 알아보기 위하여 돼지분뇨 50 ml 샘플에 50 ppm 농도의 SNC를 살포량 50 ml, 100 ml, 200 ml의 세수준으로 살포한 후 시간에 따른 NH₃ 가스 발생 농도를 측정하였다. 그림 6에서 보는 바와 같이 살포량이 증가할수록 NH₃ 가스 발생 저감효과는 전 수준에서 50%이상 높은 것으로 나타나 SNC의 농도가 높을수록, 그리고 살포량이 많을수록 NH₃ 가스 발생 저감효과는 높아지는 것을 알 수 있었다. 여기서 50 ml의 경우는 그림 5와 그림 6에서의 결과가

약간 상이한데 이것은 각 실험에 사용된 분뇨 샘플이 달라 차이가 발생한 것이다.

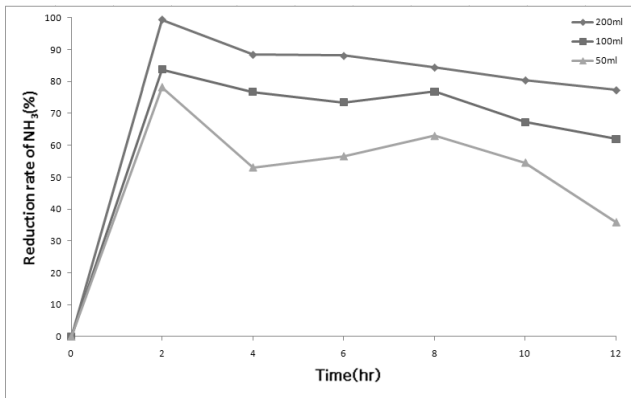


Fig. 6 Reduction rates of NH₃ according to application rates of SNC.

SNC 살포량에 따른 NH₃ 가스 발생 저감효과의 상관관계를 분석하기 위하여 실험을 실시하였다. 이 실험을 실시한 이유는, 만일 살포량에 따라 NH₃ 가스 농도가 예측 가능하다면 목표하는 NH₃ 가스 저감을 위한 살포량을 예측하여 결정할 수 있기 때문이다. 50 ml의 돼지분뇨에 50 ppm의 SNC 100 ml를 기준으로 동일 돼지분뇨 양에 2배, 4배의 SNC를 살포하여 NH₃ 가스 발생량을 측정하였다. 그림 7에서 보는바와 같이 시간 경과에 따라 NH₃ 가스 농도가 100 ml의 경우에 비하여 2배, 4배로 나타나지는 않았지만 각 수준의 회귀식을 구해본 결과 그 기울기는 각각 2배, 4배로 나타났다. 따라서 NH₃ 가스 농도를 5 ppm 이하로 발생을 억제하기 위해서는 6 시간 주기로 50 ppm 이상의 SNC를 돈분대 SNC의 양을 1:4 정도의 혼합 비율로 사용하는 것이 효율적으로 판단되었다.

3) H₂S 가스 저감 효과

SNC 농도가 H₂S 가스 발생 저감효과를 알아보기 위하여 돼지분뇨 100 ml에 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm 3가지 농도

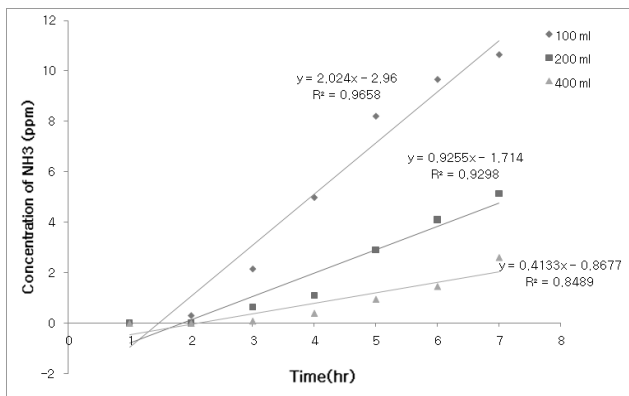


Fig. 7 Effects of application rates of SNC on NH₃.

의 SNC 100 ml를 살포하였다. 그림 8에는 발생 H₂S 가스의 농도를 나타내었으며, 그림 9에는 H₂S 가스 발생 억제율을 나타낸 것이다. SNC의 처리 후 H₂S 가스 농도는 NH₃ 가스와는 달리 시간이 흐름에 따라 감소하였으며 초기 4시간까지는 급격히 낮아지고 그 이후에는 저감되는 속도가 감소하는 것으로 나타났다. 100 ppm의 경우에는 4시간 경과 후 H₂S 가스 억제율이 70% 이상이고, H₂S 가스 농도는 20 ppm 이하로 발생이 억제됨을 알 수 있었다. 대기환경보호법(2010)에는 대기환경오염물질 중 H₂S 가스 배출허용기준을 10 ppm 이하로 규정하고 있다.

4) CH₄ 가스 저감 효과

돼지분뇨 50 ml에 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm 3가지 농도의 SNC를 각각 50 ml씩 살포함으로써 CH₄ 가스의 농도를 측정하였다. 그림 10에서 보는바와 같이 SNC를 살포하지 않았을 경우(무처리) 처음에는 CH₄ 가스가 급격히 발생하다가 약 6시간이 지난 후부터는 일정량의 CH₄ 가스가 발생하는 것으로 나타났다. 하지만 SNC를 살포하였을 경우에도 CH₄ 가스의 발생경향은 무처리의 경우와 유사하였으나 9시간 이후에는 오히려 무처리의 경우보다 많은 양의 CH₄ 가스가 발

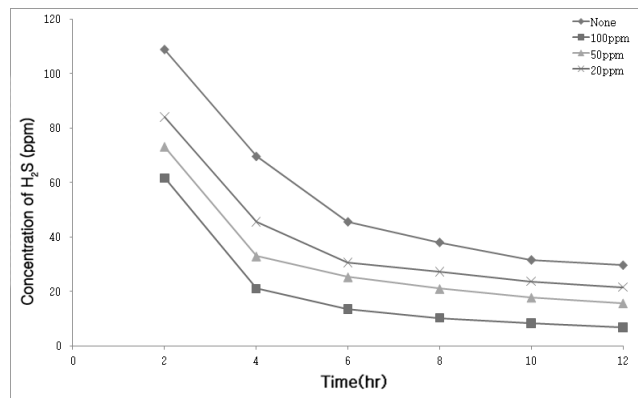


Fig. 8 Effects on H₂S according to SNC concentrations.

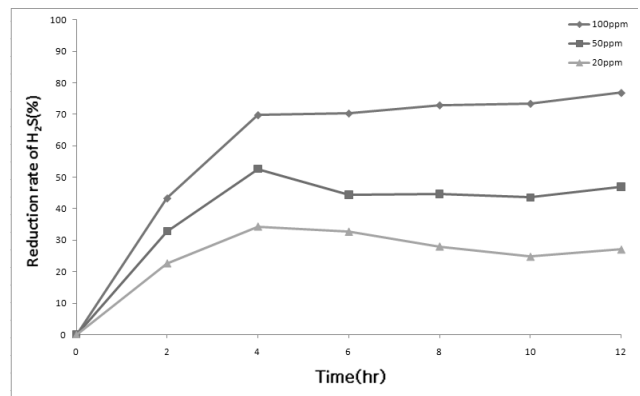


Fig. 9 Reduction rates of H₂S according to SNC concentrations.

생하였다. 특히 100 ppm의 SNC를 살포한 경우에는 그렇지 않는 경우에 비해 처음에는 CH₄ 가스의 발생량은 적었으나 시간이 경과할수록 그 차이가 점차적으로 감소하였고 결국 10시간이 경과하였을 때는 살포하지 않았을 때보다 더 많은 CH₄ 가스를 발생함을 볼 수 있었다. 따라서 SNC를 살포할 경우 CH₄ 가스 저감에 대한 효과가 없다고 판단되었다.

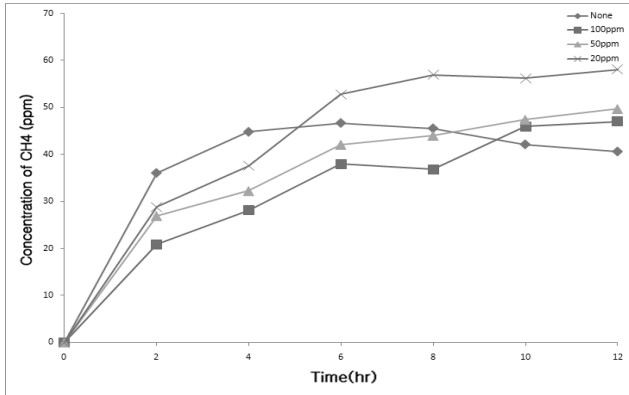


Fig. 10 Effects on CH₄ according to SNC concentrations.

4. 요약 및 결론

본 연구는 은 나노 콜로이드(SNC)를 발생시킬 수 있는 장치를 만들고, 여기서 발생시킨 SNC를 돼지분뇨에 살포함으로써 악취 가스(NH₃, H₂S, CH₄) 발생 저감효과를 구명하고자 수행되었으며, 주요 결과는 다음과 같다.

- (1) 개발된 SNC 제조장치의 제조용량은 0.024 ppm/hr · L 이었으며, 작동시간에 따라 선형적($r^2 = 1.0$)으로 SNC가 제조되었다.
- (2) NH₃ 가스 발생 저감효과 실험결과, SNC의 살포가 NH₃ 가스 발생 저감에 효과가 있는 것으로 나타났으며, SNC의 농도와 살포량을 증가시켰을 때 NH₃ 가스 저감효과가 높아지는 것으로 나타났다. NH₃ 가스 농도를 5 ppm 이하로 발생을 억제하기 위해서는 6시간 주기로 50 ppm 이상의 SNC를 돈분대 SNC의 양을 1:4 정도의 혼합 비율로 사용하는 것이 효율적으로 판단되었다.
- (3) SNC의 처리 후 H₂S 가스 농도는 NH₃ 가스와는 달리 시간이 흐름에 따라 감소하였으며 초기 4시간까지는 급격히 낮아지고 그 이후에는 저감되는 속도가 감소하는 것으로 나타났다. 100 ppm의 경우에는 4시간 경과

후 H₂S 가스 발생 저감율이 70% 이상이고, H₂S 가스 농도는 20 ppm 이하로 발생이 억제되는 것으로 나타났다.

- (4) 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm의 3가지 농도의 SNC 처리에 대해서 돼지분뇨에서 발생한 CH₄ 가스 농도의 차이가 나타나지 않아, SNC의 살포에 따른 CH₄ 가스 발생 억제 효과가 없는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2007년 전남대학교 연구년교수연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Kim, J. Y., S. Kim, J. Kim, J. Lee and J. Yoon. 2005. The Biocidal Activity of Nano-sized Silver Particles Comparing with Silver Ion. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 27(7):771-776. (In Korean)
2. Keeney, D. R. and D. W. Nelsol. 1982. Nitrogen-inorganic forms. In: Page, A. L. et al. (eds) *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. ASA and SSSA. Madison, Wisconsin. pp 643-698.
3. Lee, S. H. 2007. Preparation of Colloidal Nanosilver by Electrolysis Method and Their Antimicrobial Characterization. Thesis. Dept. of Textile Engineering. Chungnam National University. (In Korean)
4. Lee, W. Y. 2007. Preparation Method of Silver Nano-Powder using Electrolysis. Korea Patent. 1020060050904.
5. Ministry of Environment. 2010. *Odor Control Services Manual*. (In Korean)
6. Oh, S. W. 2007. Removal of Malodorous Substances of Piggery Wastes by Aqueous Absorbent. Thesis. Dept. of Chemical Engineering. Konyang University. (In Korean)
7. Shin, S. K. and J. H. Song. 2008. Removal of inorganic odorous compounds by scrubbing techniques using silver nanoparticles. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*. 24(6):674-681. (In Korean)
8. Song, H. Y. Y. H. Kim, K. K. Ko, I. H. Oh and B. T. Lee. 2006. Antimicrobial Mechanism of Silver Nano-particles and Their In vivo Study for Antibiotic Alternative. *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials* 44(6):412-417. (In Korean)