

## 매립가스 중 실록산 샘플링 방법 개선

이경로 · 최종우<sup>†</sup>

국립환경과학원 환경측정분석센터

### Development of Sampling Methods for Measuring Siloxane Concentration in Landfill Gas

Kyung-Lo Lee and Jong-Woo Choi<sup>†</sup>

Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

Received September 14, 2018/Revised September 18, 2018/Accepted September 20, 2018

The presence of trace amounts of siloxanes in landfill gas (LFG) may lead to mechanical malfunction and deteriorate the gasification efficiency. Hence, it is imperative to develop an accurate and reliable method to measure the siloxane concentration in an LFG. In this study, two test methods were used in order to determine optimum sampling conditions for effective measurement of siloxane concentrations in emitted landfill gases. The experiment was carried out using the solvent absorption method and the solid adsorption method. D4 and D5 siloxane molecules, which account for 90% of the total concentration in the material, were analyzed by each method using different solvents and flow rates at different temperatures. When acetone was used, the recovery rates of D4 for the solvent absorption and the solid adsorption method were increased to 7.1% and 8.6%, respectively, as compared with using methanol. The recovery rates of D5 for both methods increased to 19.6% and 26.6% as well. It was found that using acetone has a much higher recovery rate than using methanol as a solvent in both methods. Besides, the method in which the absorption solvent is cooled to a low temperature using dry ice showed the highest recovery rate. Also, the solid adsorption method can measure siloxanes concentration faster than solvent absorption method by improving the adsorption tubes, reducing sampling time and resolving equipment complexity.

**Key words:** Siloxanes, Solvent absorption, Solid adsorption

## 1. 서 론

실록산은 규소원자와 산소원자가 교대로 결합하고, 메틸기 또는 에틸기를 가지고 있으며, 실록산 결합(Si-O-Si)이 주 골격이 되고, 전기음성도의 차이로 매우 큰 결합에너지를 가지고 있기 때문에 화학적으로 안정적이다.<sup>1,3)</sup> 실록산 결합으로 인해 무기적, 유기적인 성질을 함께 갖으며, 무기적 특성으로는 열적·화학적 안정성, 전기 절연성, 광택성 등이 우수하고, 유기적 특성으로는 반응성, 용해성, 작업성이 우수하다.<sup>4)</sup>

매립가스에는 주성분인 메탄과 이산화탄소뿐만 아니라 수분, 황화수소, 암모니아, 염소, 규소 등 미량물질이

포함되어 있기 때문에,<sup>5,6)</sup> 미량물질 제거를 위한 별도의 전처리시설을 운영하고 있다. 그러나 대부분의 전처리시설에서는 악취와 부식을 유발하는 황화수소 제거에 중점을 두고 있다.<sup>7,8)</sup> 황화수소와 더불어 실록산은 연소실에 유입되어 고온 연소과정을 거치면서 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)와 같은 회백색의 무기성 규소침적물로 전환되어 침적층을 형성한다.<sup>9)</sup> 이러한 침적물은 윤활유와 접촉하는 모든 표면에 달라붙어 윤활유의 성능을 저하시키고, 윤활유의 성능이 저하된 엔진, 흡입밸브 및 배기밸브표면은 심각한 마모에 의해 수명이 단축된다.<sup>10-12)</sup>

실록산은 실생활의 넓은 범위에서 사용되고 있다. 샴푸, 크림, 화장품, 세제 등 생활용품에서 사용되고 있

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

며 실리콘에 기반을 둔 코팅제는 실록산의 뛰어난 방수성 때문에 건물 외벽 코팅이나 건축자재 등 광범위한 산업분야에서 이용되고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 생활하수가 유입되는 하수처리장의 하수슬러지에서 실록산의 농도가 증가하고 있고, 다양한 폐기물이 반입되는 매립지 또한 미생물에 의해 저분자화된 실록산이 휘발하여 매립가스 내 실록산의 농도가 계속해서 증가하고 있는 추세다.<sup>13)</sup>

이러한 실록산을 제거하기 위해서 매립가스의 원시료 중 실록산 농도 측정은 이들 물질을 제거하기 위한 전처리설비의 규모 및 공정을 결정하는데 매우 중요한 요소이다.<sup>14)</sup> 그러나 기존 보고된 논문 등에 따르면 아직까지 실록산에 대한 정확한 측정분석 방법이 정해져 있지 않은 상태다.<sup>1)</sup> 기존 실록산 시료 채취방법으로는 가스백 또는 캐니스터를 사용한 직접 채취, 고체 흡착제를 이용한 고체흡착법, 흡수액을 이용한 용매흡수법 등이 있다. 고체흡착법은 활성탄이나 제올라이트 등 다공성 고체를 이용해 매립가스를 흡착한 뒤 용매를 이용해 추출하거나 열탈착기를 이용해 직접 분석기기에 주입하는 방식을 사용하고 있다. 가장 널리 사용되는 용매흡수법은 메탄올이나 아세톤, 헥산을 흡수액으로 하고 임핀저를 이용해 매립가스를 통과시켜 대상물질을 흡수시키는 방법이다.<sup>15,16)</sup>

이에 본 연구에서는 매립가스 자원화시설의 효율적인 전처리 공정을 위해 매립가스 중 실록산의 정확한 농도 분석을 위한 최적의 샘플링 방법을 도출하고자 한다. 이에 따라 기존 실록산 샘플 채취 방법인 용매흡수법과 고체흡착법의 주변 온도 조건 및 채취 유량을 달리하여 가장 회수율이 높은 흡수/추출용매와 샘플링 조건을 비교해보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

표준물질은 매립지 내 실록산 성분들 중에서 검출농

도가 가장 높게 측정된다고 보고된 7가지 물질 중 전체 농도의 90%를 차지하는 D4, D5를 이용하여 실험 진행하였다.<sup>17)</sup> 기체상 표준물질을 제조하기 위해 (주리가스의 D4, D5 혼합가스를 사용하였고, 검정곡선 작성을 위한 각 표준물질은 Sigma-Aldrich(USA) 순도 98% 이상의 제품을 사용하였으며, 표준물질의 희석용매 및 용매흡수법과 고체흡착법에 사용된 흡수/추출용매로는 B&J(USA) ACS/HPLC methanol, acetone을 사용하였다. 고체흡착법에 사용된 흡착제로는 야자계 활성탄을 사용하였으며, (주)삼천리활성탄소의 야자계 활성탄(SGA-100, 16×35 mesh)를 사용하였다. 활성탄은 사용하기 전 증류수로 5회 이상 세척 후 105°C 오븐에서 12시간 이상 건조하여 준비하였다.

### 2.2. 정도관리

기기의 재현성 및 신뢰도 검증을 위한 표준물질별 농도 10 µg/L, 100 µg/L에서 시료를 반복 측정하여 평균(Mean), 표준편차(Standard Deviation, SD), 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD), 최소검출한계(Method Detection Limit, MDL), 최소정량한계(Limit of Quantification, LOQ)는 Table 1과 같다. 각 물질별 농도의 표준편차는 0.64~2.43으로 높은 재현성을 보여 주었으며, 상대표준편차는 1.34~6.44%로 기기분석의 정밀도가 높았다. 최소검출한계는 1.35~7.64 µg/L로 낮았고, 최소정량한계는 4.45~25.20 µg/L로 낮은 농도까지 정량 가능하였다. 성분별 농도에 따른 평균 회수율은 D4의 10 µg/L에서 99.48%, 100 µg/L에서 99.94%를 나타내었으며, D5의 10 µg/L에서 99.60%, 100 µg/L에서 100.11%였다.

표준물질 D4, D5를 10 µg/L, 100 µg/L 농도로 메탄올에 단계적으로 희석하고 GC/MS에 1 µL를 주입하여 작성한 검정곡선은 Fig. 1, Table 2와 같다. 직선식 및 상관계수는 D4  $y=7.298x+781.31(0.9998)$ , D5  $y=15.369x+311.03(0.9994)$ 로 신뢰할만한 직선성을 보였다.

Table 1. Results of QA/QC for siloxane standards

Parameter	D4		D5	
	10 µg/L	100 µg/L	10 µg/L	100 µg/L
Mean±SD (mg/L)	9.95±0.64	99.94±1.33	9.96±0.43	100.11±2.43
RSD (%)	6.44	1.34	4.31	2.43
MDL (mg/L)	2.01	4.19	1.35	7.64
LOQ (mg/L)	6.40	13.40	4.30	24.30
Recovery (%)	99.48	99.94	99.60	100.11

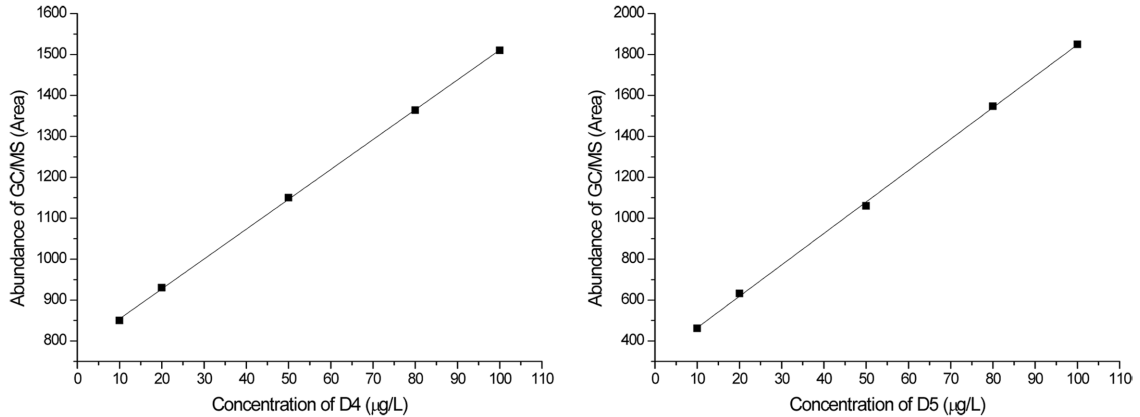


Fig. 1. Calibration curve of D4 and D5.

Table 2. Results of linearity validation of D4 and D5

Parameter	D4	D5
Regression equation	$y=7.298x+781.31$	$y=15.369x+311.03$
Coefficient of determination ( $r^2$ )	0.9998	0.9994

### 2.3. 실험방법

#### 2.3.1. 실험기기

실록산의 분석에는 GC/FID, GC/MS가 가장 널리 이용되고 있으며, 이 중 GC/MS가 감도, 선택성 면에서 더 우수하다. 따라서 본 연구에서는 실록산 분석을 위해 GC/MS를 이용하였으며, Table 3과 같이 GC/MS를 운영하였다. 실험에 사용된 GC/MS는 Agilent Technologies US, 6890 / 5973N MSD이며 HP-5MS capillary column (Agilent, 30 m × 250 µm × 0.25 µm)을 사용하였다.

#### 2.3.2. 용매흡수법

용매흡수법은 휘발성이 높은 유기용매를 사용하기 때문에 용매의 휘발을 고려하여 적당한 유량으로 샘플링

해야하며, 저온을 유지하기 위한 냉각장치도 고려해야한다. 따라서 기존 연구들을 바탕으로 용매의 휘발손실이 가장 적다고 알려진 메탄올과 아세톤을 100 mL/min의 유량으로 2시간에 걸쳐 실록산을 채취하였으며<sup>2)</sup> Air Toxicity Ltd.와 ESS Laboratories의 샘플링 시스템에 기초하여 Fig. 2와 같은 실록산 흡수장치를 이용하였다.<sup>3)</sup> 실험에 사용된 흡수용매는 메탄올과 아세톤으로 3개의 임핀지에 각 5 mL의 흡수용매를 채워 샘플링하였으며, 샘플링 온도는 각각 상온(20°C), 저온(4°C), 극저온(-60°C)에서 분석하였다.

#### 2.3.3. 고체흡착법

고체흡착법에서 다양한 고체 흡착제가 연구되어왔지만, 활성탄은 탄소계 흡착제로써 실록산 흡착에서 가장 많이 연구되었다. 실록산의 정량분석을 위해서는 흡착된 실록산을 추출하는 방법이 중요하다. 추출용매로는 메탄올과 이황화탄소가 널리 사용되었지만 이황화탄소는 강력한 독성 때문에 잘 사용하지 않는 추세이다.<sup>18)</sup> 따라서 야자재 활성탄을 이용해 실록산을 흡착시키고 메탄올과 아세톤을 이용해 실록산을 추출하는 방법으로, Fig. 3과 같은 실록산 흡착 장치를 이용하였다. 활성탄은 길이 20 cm, 내경 1 cm의 스테인리스강 흡착컬럼에 5 g씩 충전하였으며, 표준가스를 100 mL/min, 300 mL/min, 600

Table 3. GC analysis conditions

GC	Carrier gas	He
	Flow	1 mL/min
	Inlet temp.	100°C
	Injection	1 µL
MS	Ionization mode	EI
	Analyzer	Quadrupole
	Transfer line temp.	280°C
	Modus	SIM mode

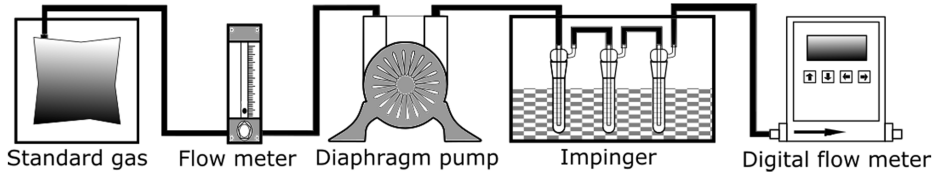


Fig. 2. Experimental equipment for solvent absorption method.

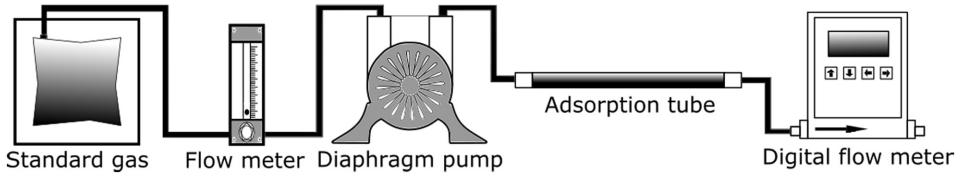


Fig. 3. Experimental equipment for solid adsorption method.

mL/min, 900 mL/min, 1200 mL/min의 유량으로 총 12 L를 흡착 후 추출용매 20 mL에 추출하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 용매흡수법의 흡수용매 및 온도 의존성 평가

용매흡수법으로 실록산을 샘플링했을 때, 흡수용매와 용매의 온도에 따른 회수율 및 표준편차를 분석한 결과는 Fig. 4, Table 4와 같다. 표준가스농도 D4 502.3  $\mu\text{g/L}$ , D5 686.3  $\mu\text{g/L}$ 에 대해 메탄올을 흡수용매로 사용하였을 시 샘플링 온도가 내려갈수록 D4 성분의 평균 회수율은 46.5%에서 89.2%까지 증가하였고, D5 성분의 평균 회수율은 44.3%에서 70.9%까지 증가하였다. 아세톤을 흡수용매로 사용하였을 시 D4 성분의 평균 회수율은 59.7%에서 96.3%까지 증가하였고, D5 성분의 평균 회수율은 70.6%에서 90.5%까지 증가하였다. D4 성분의 상온, 저온, 극저온에서 평균 회수율은 아세톤이 메탄올보다 13.5%, 19.7%, 7.1% 높았으며, D5 성분의 평균 회수율 또한 26.3%, 21.9%, 19.6% 높았다. 각 온도별로 메탄올, 아세톤의 평균 회수율을 비교했을 때 모든 샘플링 온도에서 아세톤의 평균 회수율이 메탄올의 평균 회수율보다 높았다. 샘플링 온도가 내려갈수록 포집되는 실록산의 평균 회수율은 증가하였으며, 온도를 낮게 유지할수록 실록산의 회수율이 증가하는 이유는 가스에 함유하고 있는 수분 제거의 영향으로 보인다. 기존 용매흡수법에서 가스에 함유된 수분은 실록산 샘플링 저하의 원인이 된다는 연구가 보고된 바 있으며,<sup>19)</sup> 실록산

포집장치 중 연결 튜브 안쪽에 물방울이나 얼음이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 온도가 내려감에 따라 흡수용매의 휘발량이 감소하여 흡수량이 증가한 것으로 보인다. 또한, 아세톤은 메탄올보다 휘발성이 커 샘플링 시 손실율이 크다고 알려져 있다.<sup>4)</sup> 그러나 가장 높은 회수율을 보였던 극저온(-60°C)에서 용매의 손실률은 메탄올 6.7%, 아세톤 10%로 얼음을 이용한 용매흡수법에서의 손실률 30%, 33.3%보다 큰 폭으로 손실률이 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 드라이아이스를 이용한 용매흡수법은 기존 아세톤의 실록산 용매흡수법 샘플링 부적합 요인인 흡수용매의 휘발로 인한 흡수율 저하를 해결할 수 있으며, 매립가스 내 수분제거 효과까지 얻을 수 있음을 알 수 있다.

#### 3.2. 고체흡착법의 추출용매 및 흡착 유량에 따른 회수율 평가

고체흡착법으로 실록산을 샘플링할 시 추출용매 및 흡착 유량에 따른 회수율을 분석한 결과는 Fig. 5와 같다. 표준가스농도 D4 502.3  $\mu\text{g/L}$ , D5 686.3  $\mu\text{g/L}$ 에 대해 100 mL/min(선속도 0.067 m/sec)의 유량으로 흡착 후 메탄올을 이용해 추출하였을 시 평균 회수율은 D4 85.6%, D5 63.1%, 아세톤을 이용해 추출하였을 시 D4 94.2%, D5 89.7%였다. 600 mL/min(선속도 0.402 m/sec)의 유량에서 평균 회수율은 메탄올 추출 시 D4 68.9%, D5 55.1%, 아세톤 추출 시 D4 76.2%, D5 75.1%까지 감소했으며, 900 mL/min(선속도 0.603 m/sec), 1200 mL/min(선속도 0.084 m/sec)의 유량에서 평

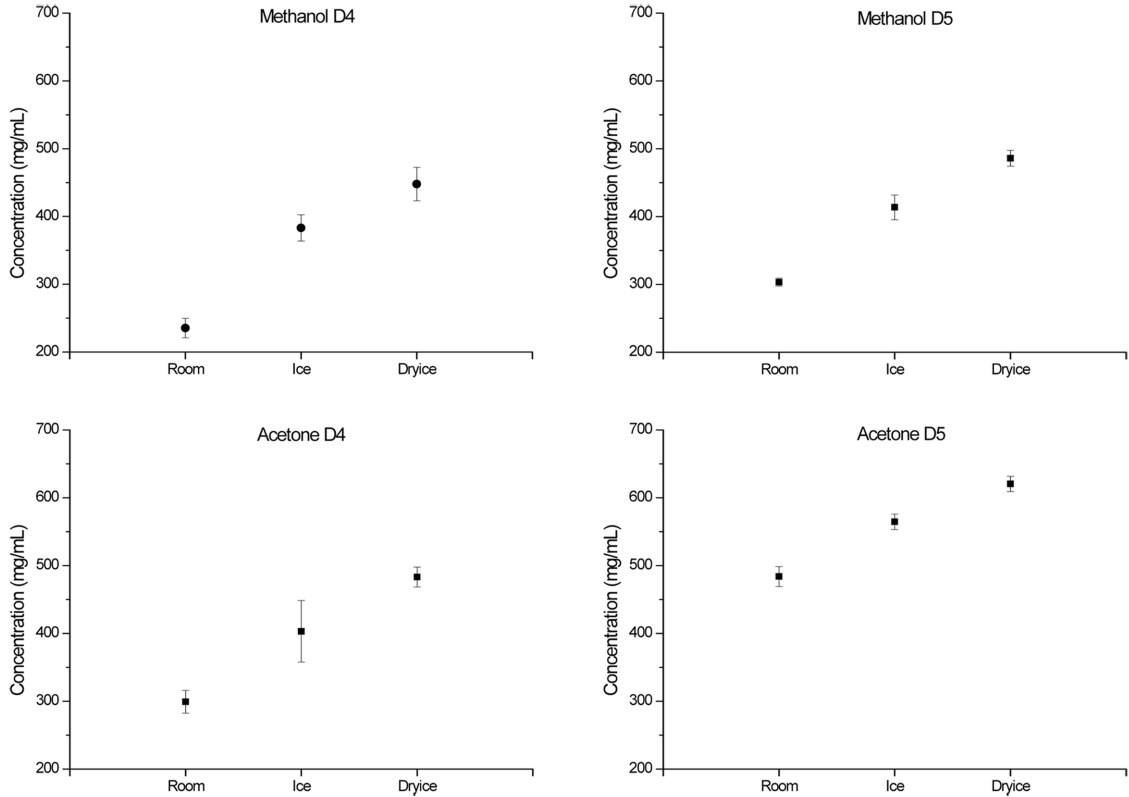


Fig. 4. Comparison of concentration in solvent absorption method.

Table 4. Volume loss of absorption solvent as a function of temperature

Absorption solvent	Before Sampling (mL)	Temperature (°C)	After Sampling (mL)	Volume loss (%)
Methanol	15	20	6	60
		4	10.5	30
		-60	14	6.7
Acetone	15	20	4.5	70
		4	10	33.3
		-60	13.5	10

균 회수율은 메탄올 추출 시 D4 153.0%, D5 105.2% 까지 급격하게 상승했다. 추출용매에 따른 평균 회수율은 D4, D5 성분에서 전반적으로 아세톤이 메탄올보다 높았다. 300 mL/min와 600 mL/min의 유량에서 평균 회수율이 감소한 이유는 흡착컬럼 내 유속이 증가함에 따라 활성탄에 흡착하지 못하고 흡착제를 통과해버린 것으로 생각되며, 그보다 빠른 유속인 900 mL/min, 1200 mL/min에서 회수율이 급격하게 증가한 이유는 흡착컬럼 내 압력이 증가하여 흡착제의 흡착능을 증가시킨 결과

로 보인다.<sup>20)</sup> 또한, 활성탄과 표준가스의 접촉시간은 100 mL/min 유량에서 2.23 sec로 가장 길었으며, 1200 mL/min 유량에서 0.19 sec로 가장 짧았다.

### 3.3. 용매흡수법과 고체흡착법의 비교

Fig. 6에는 가장 회수율이 높았던 드라이아이스를 이용한 용매흡수법과 100 mL/min으로 흡착한 고체흡착법의 결과를 비교하였다. 용매흡수법과 고체흡착법 모두에서 흡수 및 추출 용매로 사용된 아세톤이 메탄올에 비

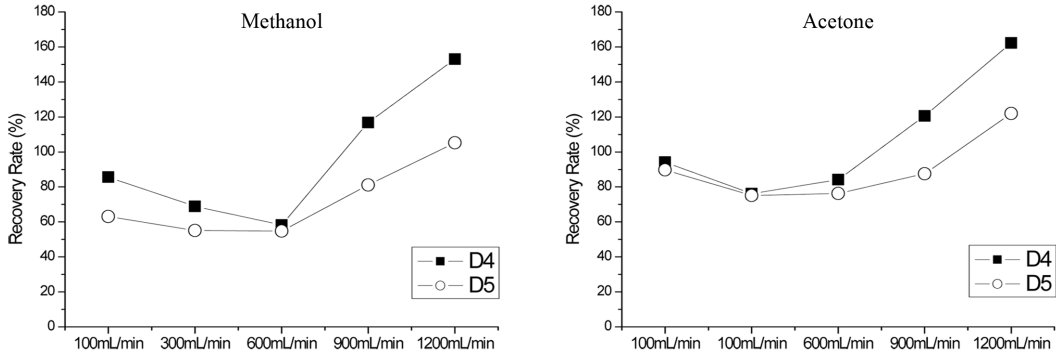


Fig. 5. Comparison of recovery rate in solid adsorption method.

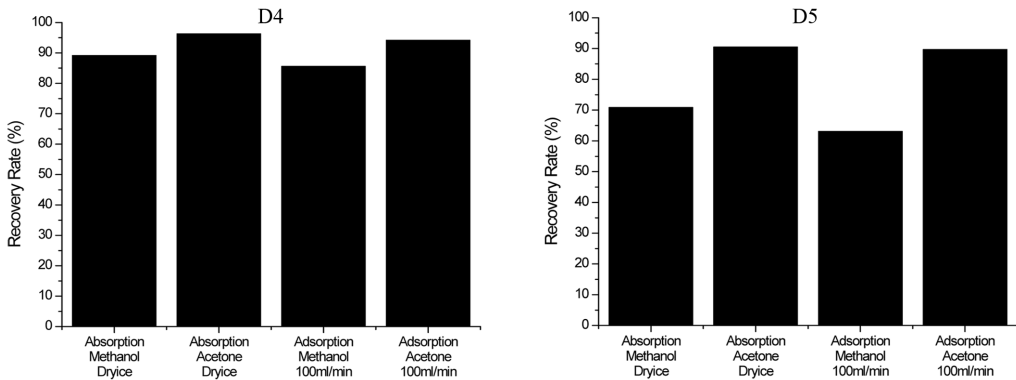


Fig. 6. Comparison of recovery rate by sampling methods.

해 회수율이 높았다. 아세톤은 메탄올보다 D4 성분에서 용매흡수법 7.1%, 고체흡착법 8.6% 높은 회수율을 보였고, D5 성분에서 용매흡수법 19.6%, 고체흡착법 26.6% 높은 회수율을 보였다. 특히 D5 성분에서 아세톤이 메탄올보다 평균 23.1% 높은 회수율로 D5 성분 정량에 있어서 메탄올보다 아세톤을 흡수 및 추출용매로 사용하는 것이 적합하였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 기존 실록산 샘플 채취 방법인 용매흡수법과 고체흡착법에 대해 흡수용매 및 주변 온도 조건, 추출용매 및 흡착 유량을 달리하여 가장 회수율이 높은 흡수용매와 샘플링 조건을 구하고자 수행하였다.

실록산 정량분석을 위한 채취방법인 용매흡수법과 고체흡착법을 비교하였을 때 가장 회수율이 높은 샘플링 방법은 흡수 용매를 드라이아이스로 냉각시킨 용매흡수

법이지만, 가장 널리 사용되는 분석방법인 얼음을 이용한 용매흡수법보다 활성탄을 이용해 100 mL/min의 유량으로 샘플링한 고체흡착법의 실록산 회수율이 D4 14.1%, D5 7.4% 높은 회수율을 나타냄으로써 고체흡착법도 실록산 채취에 적합한 것으로 판단된다. 또한, 본 실험에서 사용한 흡착컬럼보다 흡착컬럼의 길이와 내경을 증가시켜 선속도를 낮추고, 접촉시간을 충분히 길게 하도록 흡착컬럼의 제원을 변경하거나, 연결한 흡착컬럼의 단수를 늘리면 더 빠른 유량으로 실록산을 흡착시킬 수 있을 것이다. 따라서 기존 용매흡수법의 단점으로 알려진 긴 샘플링 시간과 복잡한 샘플링 장치의 문제를 해결하여 빠르게 실록산을 채취할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 감사의글

본 연구는 국립환경과학원(NIER) 연구 사업인 “환경

다매체 오염원 추적자 탐색 및 현장 적용기법 마련 연구(III)”에 일환으로 진행하였습니다.

### 참고문헌

1. R. L. Dewil, Appels, and J. Baeyens, “Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes”, *Energy Conversion and Management*, **2006** 47, 1711-1722.
2. S. H. Song, C. Y. Eom, K. B. Hur, N. H. Lee, and C. Y. Lee, “Characterization of siloxane concentrations in anaerobic digestion gas of organic wastes,” *Korea Society of Waste Management*, **2010**, 27, 348-355.
3. E. Wheless, and J. Pierce, “Siloxanes in landfill and digester gas update”, SWANA 27<sup>th</sup> Annual Landfill Gas Symposium, **2004**, 22-25.
4. N. J. Kim, J. M. Choi, and E. J. Ji, “Solvent selection for the detection of siloxanes in landfill gas,” *Environmental Engineering Research*, **2007**, 29, 915-921.
5. J. Brosseau, and Heitz, M, “Trace gas compound emissions from municipal landfill sanitary sites”, *Atmospheric Environment*, **1994**, 28, 285-293.
6. B. Boulinguez, and P. Le Cloirec, “Biogas pre-upgrading by adsorption of trace compounds onto granular activated carbons and an activated carbon fiber-cloth”, *Water Science and Technology*, **2009**, 59, 935.
7. C. Clark, R. G. Zytner, and McBean, “Analyzing volatile organic siloxanes in landfill biogas”, *Canadian Journal of Civil Engineering*, **2012**, 39, 667-673.
8. 환경부, “지자체 매립장 LFG 자원화 사업 타당성 조사”, **2009**.
9. O. Sevimoğlu and B. Tansel, “Composition and source identification of deposits forming in landfill gas (LFG) engines and effect of activated carbon treatment on deposit composition”, *Journal of Environmental Management*, **2013**, 128, 300-305.
10. 송수성, “매립가스 중 실록산 성분의 평가 및 흡착제거 특성”, 인하대학교 대학원 일반대학원 박사학위 논문, **2009**.
11. M. Ajhar, et al., “Siloxane removal from landfill and digester gas - A technology overview”, *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 2913-2923.
12. R. Dewil, et al., “The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge”, *Energy Conversion and Management*, **2006**, 74, 14-19.
13. B. Tansel, and S. C. Surita, “Differences in volatile methyl siloxane (VMS) profiles in biogas from landfills and anaerobic digesters and energetics of VMS transformations”. *Waste Management*, **2014**, 34, 2271-2277.
14. M. Schweigkofler and R. Niessner, “Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis”, *Environmental Science and Technology*, **1999**, 33, 3680-3685.
15. 수도권매립지관리공사, “매립가스 중 규소화합물류의 측정분석방법 및 자원화시설에 대한 영향 연구 보고서”, **2005**.
16. L. Kaj, M. Schlabach, J. Andersson, A. P. Cousins, N. Schmidbauer, and E. Brorström-Lundén, “Siloxanes in the Nordic Environment”, Nordic Council of Ministers, 93, **2005**.
17. S. Rasi, J. Lehtinen, and J. Rintala, “Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants”, *Renewable Energy*, **2010**, 35, 2666-2673.
18. H. C. Hayes, G. J. Graening, S. Saeed, and S. Kao, “A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas”, SWANA 26<sup>th</sup> Annual Landfill Gas Symposium, **2003**.
19. 기경진, “우리나라 매립지가스(LFG) 이용방안에 관한 연구”, 연세대학교 공학대학원 석사학위 논문, **2002**.
20. M. H. Kim., et al., “Zeolites: Their features as pressure swing adsorbents and CO<sub>2</sub> adsorption capacity”, *Journal of Environmental Science International*, **2014**, 23, 943-962.