

매립가스내 규소화합물류 검출을 위한 용매선택에 관한 연구

김낙주[†] · 최주미 · 지은정

서울산업대학교 정밀화학과

(2006년 12월 19일 접수, 2007년 7월 27일 채택)

Solvent Selection for the Detection of Siloxanes in Landfill gas

Nack-joo Kim[†] · Ju-mi Choi · Eun-jung Ji

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology

ABSTRACT : As a preliminary measurement of siloxanes in landfill gas(LFG), this study was conducted to determine the best suitable solvent applicable to the extraction of siloxanes in the domestic landfill using liquid-absorption method. Three solvents of n-hexane, acetone, and methanol were tested and the results obtained from GC analysis for each solvent were compared to their properties. Results showed that the resolution in the GC spectrum was the best from methanol due to the lack of overlapping of the peaks between silane and solvent. The detected siloxanes concentration were varied at maximum 2.6 times depending on the types of solvent as well as extraction velocity and impinger steps. In total, the highest concentration of siloxanes was obtained from methanol, which showed ideal pattern in the absorption of each impinger step and the least relative standard deviation. Accordingly, it is concluded that methanol is the most suitable solvent for the extraction of siloxanes in the domestic landfill. However, it is considered that solvent suitability can vary depending on the waste components and landfill record in landfills.

Key Words : Siloxanes, LFG, Liquid Adsorption, Resources

요약 : 본 연구는 매립가스내 siloxanes 측정의 기초 연구로서 국내 매립지를 대상으로 하여 용매흡수법으로서의 최적 용매를 선정하고자 수행하였으며, n-hexane, acetone 및 methanol을 흡수용매로 하여 각 용매의 siloxanes 검출 특성을 비교 분석하였다. 연구결과 표준물질의 GC분석에서 사용된 3가지 흡수용매 중 methanol이 용매와 silane 피크의 겹침현상이 발생하지 않아 분리능이 가장 우수하게 나타났다. 검출되는 siloxanes 농도는 흡수용매에 따라 최대 2.6배의 농도차를 보였으며, 포집유속과 포집 임핀저 단수에 대한 의존성에 대해서도 높은 것으로 나타났다. Methanol은 siloxanes 총 농도가 가장 높을 뿐만 아니라 휘발성이 적어 임핀저 단별 흡수에서도 가장 이상적인 형태를 보여주었으며, 가장 낮은 상대표준편차를 나타내 실험대상 매립지에 가장 적합한 것으로 나타났다. 그러나 용매의 적합성은 매립지의 쓰레기 성상, 매립이력에 따라 다를 수 있다고 판단된다.

주제어 : 실록산, 매립가스, 용매흡수법, 자원화

1. 서론

매립가스는 유기물질의 분해과정에서 발생하는 가스로서 50~65%의 메탄을 함유하고 있으며 이는 온실효과 유발 및 폭발 위험으로 인해 포집하여 소각시켜야 한다. 그러나 이러한 매립가스는 발열량이 4,400 kcal에 달해 전기 생산, 펌프 작동, 보일러 가동 등의 연료로서 널리 이용될 수 있어서^{1,2)} 지난 1970년대부터 유럽을 중심으로 에너지원으로 활용하는 사업이 활발하게 진행되어 왔다.³⁾ 우리나라는 2000년을 전후로 매립가스자원화사업이 활발하게 추진되어 최근 사업화를 추진 중인 매립지를 포함, 10여개 소 이상의 매립지에서 매립가스 자원화사업이 진행 중에 있다.

매립가스는 천연가스와는 달리, 가스 및 수분의 포화상태로서, 주 구성성분인 메탄 및 탄산가스 외에 황, 염소, 규소가

함유된 다양한 미량 화합물들을 포함하고 있으며, 이들 미량 물질들은 자원화 설비에서 적절한 제거가 이루어지지 않을 경우 매립가스의 효과적인 이용을 저해한다.

미량물질 화합물중 siloxanes은 규소, 산소, 그리고 메틸이 함유된 휘발성유기화합물로서 siloxanes이 함유된 가스가 발전기에서 연소될 때, Silicon Dioxide(SiO₂)로 전환되고, 이때 생성된 SiO₂는 불연성 성분으로 엔진의 배기가스 경로상의 피스톤, 실린더헤드, 배기밸브, 터보차저, 촉매시스템, 사일렌서 등에 회백색의 불균일한 침적층을 형성하게 되며 마모를 촉진하게 된다. 배기밸브가 마모되면 배기밸브와 실린더 헤드간의 간격을 확대하여 폭발행정에서 배기밸브의 완전밀폐를 방해하게 되므로 엔진 출력 저하의 원인이 될 뿐만 아니라 가스엔진에 설치된 터보차저 블레이드에 퇴적층을 형성하여 블레이드가 파손됨으로서 운전이 정지되기도 한다.^{1,4,5)}

따라서 매립가스에 함유된 siloxanes은 자원화 설비 유입 이전에 반드시 제거되어야 할 물질이며, 적절한 전처리설비를 갖추기 위해서는 siloxanes농도 측정은 반드시 선행되어야 한

[†] Corresponding author
E-mail: nackjoo@snut.ac.kr
Tel: 02-970-6669

Fax: 02-973-9149

Table 1. The types and physical properties of major siloxanes^{1,5)}

standard materials	molecular formula	abbreviation	molecular weight	vapor pressure (mmHg, 77°F)	boiling point (°F)
Tetramethylsilane	C ₄ H ₁₂ Si		88		81
Hexamethylcyclotrisiloxane	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	D3	222	10	273
Octamethylcyclotetrasiloxane	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	D4	297	1.3	348
Decamethylcyclopentasiloxane	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	D5	371	0.4	412
Hexamethyldisiloxane	C ₆ H ₁₈ Si ₂ O	L2, MM	162	31	210
Octamethyltrisiloxane	C ₈ H ₂₄ Si ₃ O ₂	L3, MDM	236	3.9	306
Decamethyltetrasiloxane	C ₁₀ H ₃₀ Si ₄ O ₃	L4, MD2M	311	0.55	382

다. 그러나 아직까지도 siloxanes 측정 및 분석 방법에 대하여 국제적으로 인정된 표준화 방법이 존재하지 않고 있다. 이는 siloxanes 물질이 극미량인데다, 매립물질, 매립이력 그리고 매립방법 등 여러 변수들에 따라 달라지기 때문인 것으로 추측할 수 있을 것이다.³⁾

Siloxanes 측정에 있어 매립가스내의 siloxanes물질은 최대 8종까지 검출되고 있으며,⁵⁾ 이 모든 siloxanes에 대한 정성, 정량을 위해서는 여러 방법이 제안되고 있으나, methanol, hexane 등의 용매에 의한 흡수방법이 현재까지 가장 적절한 것으로 보고되고 있다.^{1,3)}

따라서 본 연구에서는 매립가스내 siloxanes 측정의 기초 연구로서 국내 매립지를 대상으로 하여 용매흡수법으로서의 최적 용매를 선정하고자 수행하였으며, n-hexane, acetone 및 methanol을 흡수용매로 하여 각 용매의 siloxanes 검출특성을 비교 분석하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 표준물질

Siloxanes은 메틸기를 포함하고 있는 규소와 산소가 결합한 형태의 화합물을 총칭하며, 열적 안정성, 내마모성, 전기 절연성, 저독성, 광택성 등의 우수한 특성을 가지고 있다.⁶⁾ 선형과 환형 구조를 갖는 siloxanes은 약어로 선형은 L, 환형은 D로 표시하고 규소원자수를 함께 나타낸다. Siloxanes은 분자구조나 치환기 등에 따라 매우 다양하게 존재하나 본 연구에서는 매립지내에 가장 많이 함유된 것으로 알려진 대표적 7가지를 표준물질로 선정하였으며 이들 물질에 대한 주요 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 대상매립지

Siloxanes 분석을 위한 매립가스 시료는 대전시 소재 A매립지와 인천시 소재 B매립지에서 채취하였다. A매립지는 1994년 11월까지 25만톤의 쓰레기를 매립한 계곡매립형태이고, B매립지는 2005년 2월까지 180만톤을 매립한 평지매립 형태이다. A매립지에서는 포집유속과 임핀저 단수 결정을 위한 실험을 진행하였으며, B매립지에서는 A매립지 실험 결과를 토대로 흡수용매별 특성실험을 수행하였다.

2.3. 시료채취 구성도 및 방법

매립가스 내 siloxanes 시료채취방법에는 직접채취, 흡착, 흡수 등의 방법이 있다. 가스백, 유리용기, canister 등을 사용하는 직접채취방법은 채취과정이 간단하고 소요시간이 짧다는 장점이 있지만 유리벽에 siloxanes이 응축될 수 있고, 대표성이 부족하며 농축과정이 없어 낮은 농도인 siloxanes 분석에 적합하지 않은 것으로 알려져 있으며, 활성탄, 실리카겔 등의 흡착제를 사용하는 흡착방법은 탈착의 어려움이 있어 낮은 회수율을 갖는 것으로 알려져 있다. 흡수법은 용매가 채워진 임핀저를 사용하는 방법으로 시료채취시간이 길고, 용매가 냉각되어야 한다는 단점이 있지만 모든 종류의 siloxanes에 대하여 비교적 낮은 검출한계에서 정량적인 분석이 가능해 일반적으로 사용되고 있으며, siloxanes 물질 중 D4, D5, L2, L3에 대해 21일 후에도 80% 이상의 높은 회수율을 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{1,3)}

본 연구에서의 시료채취 설비는 흡수용매가 충전된 임핀저를 포함한 흡수부와 펌프 및 유량측정용 drum meter 부분으로 구성되어 있으며, 구성도를 Fig. 1에 나타내었다.

임핀저에 흡수용매를 각각 5 mL씩 충전한 후 icebox 내의 도입부와 배출부에 가스튜브를 이용하여 연결하였으며, 열음을 채워 온도를 4±2°C로 유지되도록 하였다. 포집유량은 가스미터와 습식유량계(Gas Drum meter)를 이용하여 조절

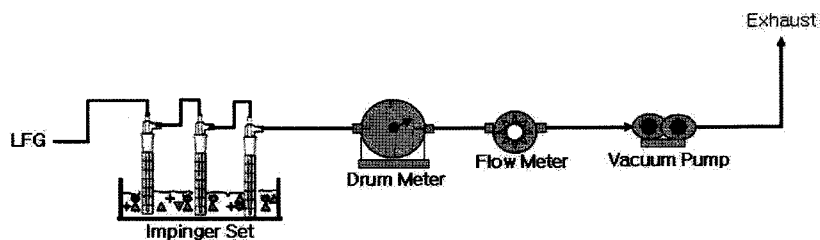


Fig. 1. Component of sampling device for the solvent absorption.

Table 2. The linear regression analysis of each standard siloxane on adsorption solvents

substance	n-Hexane		Acetone		Methanol	
	y=ax+b	R ²	y=ax+b	R ²	y=ax+b	R ²
silane	y=0.814x+0.078	0.9998	y=0.555x-0.095	0.9998	y=0.466x-0.153	0.9886
L2	y=0.703x+0.299	0.9967	y=0.477x+0.049	0.9996	y=0.569x-0.023	0.9991
D3	y=0.503x+0.181	0.9933	y=0.312x+0.028	0.9998	y=0.228x+0.131	0.9961
L3	y=0.609x+0.311	0.9935	y=0.388x+0.0003	0.9993	y=0.443x+0.181	0.9991
D4	y=0.481x+0.346	0.9948	y=0.308x+0.095	0.9992	y=0.335x+0.177	0.9964
L4	y=0.556x+0.433	0.9906	y=0.348x+0.092	0.9993	y=0.348x+0.214	0.9966
D5	y=0.466x+0.229	0.9928	y=0.305x+0.006	0.9997	y=0.287x+0.279	0.9968

하였으며 총 약 20 L 가량의 가스를 포집하였다. 포집이 완료되면 포집 용매를 측정 vial에 옮기고 소량의 용매로 임핀저를 세척한 후 측정 vial에 합하여 총량을 6 mL로 고정하였고, 이 용매는 분석하기 전까지 계속 4±2℃로 냉각·보존하여 가능한 즉시 분석하였다.

흡수용매로는 용매흡수법에서 일반적으로 사용되는 n-hexane, acetone, methanol을 선정하였으며,^{3,6)} 이들 용매에 siloxanes을 흡수·농축한 후 GC(FID)로 정량하였다.

2.4. 분석 조건

분석기기로는 HP-1이 장착된 HP6890 Series GC/FID(gas chromatography/flame ionization detector)를 사용하였다. 운반기체로는 고순도 질소가스를 사용하였으며 flow는 1.0 mL/min을 유지하였다. 오븐 온도는 30℃에서 10분간 머무른 후 분당 2℃씩 100℃까지 승온하고, 5분간 머무른 후 280℃에서 4분간 post time을 주어 column내 잔존물질을 제거해주었다.

GC로 정량된 siloxanes 농도는 포집된 매립가스 기준(부피 기준)으로 환산하여 다음의 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$C = S \times V/V_1 \tag{1}$$

C = 매립가스 중 siloxanes 농도(mg/m³)
 S = 기기분석결과 총 siloxanes 농도(ppm)
 V = 분석시료량(0.006 L, 흡수액 용량)
 V₁ = 매립가스 포집량(m³)

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준물질의 검량선

Table 2는 각 용매에 따른 siloxane 표준물질들에 대한 회귀직선식과 상관계수 값을 나타내었으며, Fig. 2~4는 GC 검출그래프를 나타낸 것이다.

Table 2에서 나타난 바와 같이 각 용매별 표준물질 검량선에 대한 상관계수 값은 0.99 이상으로서 모두 좋은 결과를 보여주고 있다. Fig. 2~4의 GC 검출그래프를 비교해보면 L2, L3, L4, D3, D4, D5에 대해서는 모든 용매에서 유사한 peak값을 나타내었으나, silane에 대해서는 각기 다른 경향을 보여주고 있는데, peak의 겹침현상이 acetone에서 가장 심했고, n-hexane에서도 일부 나타난 반면 methanol에서는 비교적 뚜렷하게 분리됨으로서 3가지 용매 중 methanol이 표준물질 분리능에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

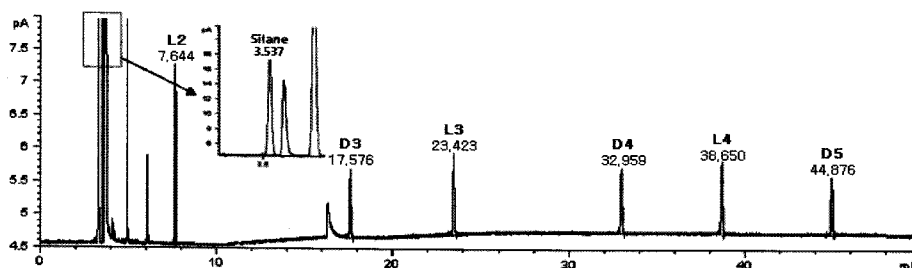


Fig. 2. GC spectrum of standard siloxanes on n-hexane.

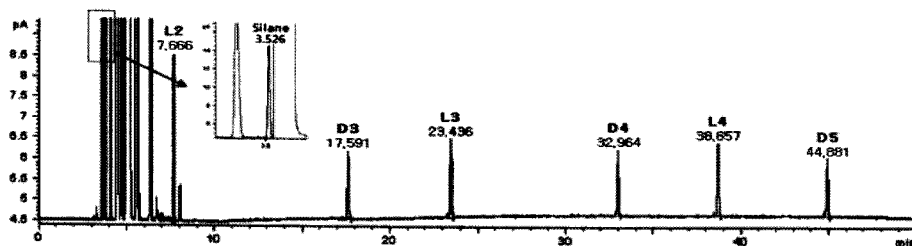


Fig. 3. GC spectrum of standard siloxanes on acetone.

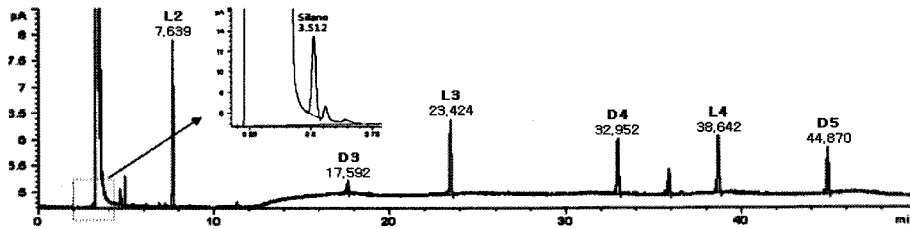


Fig. 4. GC spectrum of standard siloxanes on methanol.

Table 3. Concentration of siloxanes on gas velocity

velocity (mL/min)	Acetone			
	250	200	150	100
concentration (mg/m ³)	7.925	8.239	11.972	11.232

3.2. 포집유속과 용매량 결정

용매별 특성을 알아보기에 앞서 시료포집조건인 가스 포집유속과 용매량 결정을 위한 실험을 A매립지에서 실시하였다. Table 3은 포집유속에 따른 siloxanes 농도변화를 나타낸 것이다.

Table 3에 나타난 결과와 같이, 유입가스 유속이 감소할수록 siloxanes의 농도가 더욱 증가함을 알 수 있다. 이는 유속이 빠를수록 시료채취 시간이 줄어들고 동시에 용매의 휘발이 증가하여 siloxanes 흡수량이 줄어들었음을 알 수 있다. 그러나 150 mL/min 이하의 유속에서는 큰 차이를 보이지 않아 시료포집시간을 고려하여 150 mL/min 내외의 유속으로 시료채취를 수행하였다.

Table 4는 각 임핀저에 충전한 용매량 변화에 따른 siloxanes의 농도를 나타낸 것이다.

Table 4에서 보듯이, 용매총량이 증가할수록 희석효과에 의해 농도가 줄어들었으나 각 임핀저에 15 mL의 용매를 넣은 경우에는 임핀저 안의 빈공간이 커짐에 따라 휘발성이 증

Table 4. Selection of solvent capacity and impinger step

solvent (mL)	Acetone					
	30	30	20	20	15	15
concentration (mg/m ³)	5.759	3.895	7.860	4.112	1.012	2.128
	9.654		11.972		3.140	

Table 5. Concentrations of siloxanes on n-hexane adsorption method

(unit: mg/m³)

sample No. substance	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	average
silane	1.20	0.82	1.65	0.09	0.72	1.07	2.04	1.21	2.47	0.42	1.17
L2	0.14	0.20	0.14	0.17	0.20	0.12	0.25	0.17	0.19	0.18	0.18
D3	0.17	0.26	0.17	0.22	0.18	0.21	0.23	0.35	0.02	0.17	0.20
L3	8.91	9.08	8.11	9.28	8.71	8.13	9.66	9.81	9.31	8.74	8.97
D4	20.35	21.08	20.05	21.76	20.60	22.03	21.57	24.39	23.46	22.23	21.75
L4	0.62	2.61	0.48	1.08	0.72	2.83	1.22	1.04	0.99	0.83	1.24
D5	3.90	4.00	3.85	3.74	3.55	3.74	3.34	3.98	4.08	3.84	3.80
total	35.29	38.05	34.45	36.34	34.68	38.13	38.31	40.95	40.52	36.41	37.31

가하여 오히려 농도감소 현상이 나타났다. 또한 2단 임핀저에서도 상당한 양의 siloxanes 검출이 확인됨으로써 추가적인 임핀저가 필요함을 나타내주고 있다. 따라서 이후 실험에서는 임핀저를 6 mL 용량으로 교체하여 용매량과 임핀저 빈공간을 줄이고, 임핀저 단수를 3단으로 늘렸다. 결국 본 연구에서 결정된 3단 시료채취방법은 미국 Air Toxics사의 시료채취방법^{1,5)}과 유사한 결과를 보여주고 있다.

3.3. 용매별 검출특성

Siloxanes 흡수용매인 n-hexane, acetone 그리고 methanol을 150 mL/min의 동일한 포집유량으로 통과시킨 후 각 단계 흡수된 siloxanes을 분석하여 Table 5~7에 그 결과를 나타낸 것이다.

표에서 나타난 결과에서, siloxanes 종류 중 silane물질에 대하여 methanol에서 가장 높은 농도로 검출되었으며, n-hexane에서는 그보다 낮은 농도로 그리고 acetone에서는 검출되지 않았다. 이는 앞서 서술된 각 용매별 표준물질 검량에서 methanol이 우수한 분리능을 보여준 결과를 다시금 확인시켜주고 있다. Siloxanes 총 농도 평균값에서는 methanol, acetone, n-hexane 순으로 높게 검출되었는데, methanol은 n-hexane의 2.6배 정도인 96.7 mg/m³로서 용매 선택이 siloxanes 농도에 얼마나 영향을 끼치는가를 잘 보여준다.

본 실험에서 methanol 용매로 얻어진 총 농도 평균값은 Wheless 등의 연구결과⁵⁾에서 보고된 일부 매립지의 siloxanes 농도와 유사한 결과 값을 보여주고 있다.

Fig. 5는 Table 5, 6, 7의 결과를 바탕으로, 각 용매별 검출된 siloxane물질 비교가 용이하도록 그림으로 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 D4는 모든 용매에서 siloxanes 총 평균 농도의 50% 이상으로서 가장 높게 검출되었다. 이

Table 6. Concentrations of siloxanes on acetone adsorption method (unit: mg/m³)

sample No. substance	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	average
silane	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L2	0.40	0.43	0.39	0.33	0.46	0.33	0.47	0.34	0.34	0.43	0.39
D3	0.72	0.85	0.75	0.97	0.78	0.66	0.93	0.74	0.60	0.70	0.77
L3	14.63	13.72	14.47	14.71	15.07	12.64	16.20	14.51	13.72	13.25	14.29
D4	25.95	28.09	27.89	32.65	34.99	32.09	32.39	28.48	31.99	32.62	30.71
L4	2.36	2.78	1.19	0.85	1.55	3.89	3.49	4.00	3.74	1.86	2.57
D5	5.41	5.55	5.51	6.86	6.27	5.41	5.04	4.55	4.74	5.15	5.45
total	49.48	51.43	50.20	56.36	59.13	55.02	58.53	52.62	55.13	54.01	54.19

Table 7. Concentrations of siloxanes on methanol adsorption method (unit: mg/m³)

sample No. substance	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	average
silane	4.96	5.00	5.09	5.10	4.89	4.85	4.79	5.11	4.98	5.13	4.99
L2	0.51	0.45	0.77	0.53	0.35	0.52	0.67	0.51	0.54	0.51	0.54
D3	15.56	21.17	21.05	21.41	21.25	17.25	21.30	22.73	19.77	16.55	19.80
L3	17.34	17.92	17.38	18.34	16.96	17.87	16.93	17.49	17.66	17.47	17.54
D4	45.73	43.30	46.21	46.20	44.42	47.73	45.11	41.98	41.27	45.50	44.74
L4	1.25	0.72	1.72	1.12	1.02	1.16	0.42	1.06	0.44	1.43	1.03
D5	7.71	8.08	8.68	8.39	7.94	7.98	7.96	7.79	7.39	8.18	8.01
total	93.05	96.64	100.90	101.10	96.83	97.36	97.19	96.67	92.05	94.76	96.66

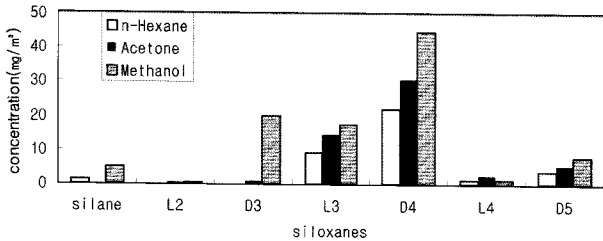


Fig. 5. Concentration of each siloxane classified by solvents.

결과는 Wheelless 등⁵⁾의 연구 결과와 동일한 결과를 보여주고 있으며, D4에는 미치지 못하지만 L3도 모든 용매에서 높은 농도로 검출되었다. 반면 D3의 경우, 다른 용매에 비해 methanol에서 현저히 높은 값을 보여주고 있으며, silane은 acetone에서만 검출되지 않았고, L2는 모든 용매에서 무시할 수 있을 정도의 낮은 값을 나타내었다.

3.4. 용매 종류별 측정 정밀도

용매 종류별 siloxanes 농도 검출의 재현성을 보기위해 식 (2), (3)에 따라 표준편차와 상대표준편차를 구하여 Table 8에 나타내었다.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \tag{2}$$

$$\%RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100(\%) \tag{3}$$

s = standard deviation
 n = total number of values
 x_i = each individual value used to calculate mean
 \bar{x} = mean of n values

Table 8에서 보는바와 같이 n-hexane은 표준편차가 작아 가장 우수한 정밀도를 나타내었지만, 표준편차로 각 용매의 정밀도를 비교할 수 없으므로 상대표준편차 개념을 도입해야 한다. 상대표준편차는 표준편차를 평균으로 나눈 값으로서 총 농도 평균이 높은 methanol의 상대표준편차 값이 가장 작게 나와 정밀도가 다른 용매에 비해 우수한 것으로 확인되었다. Fig. 6은 위의 표준편차를 토대로 용매별 siloxane 농도의 정밀도를 보기 위한 허용한계와 경고한계를 나타낸 관리도이다.

Fig. 6에서 보는바와 같이 n-hexane은 가장 좁은 범위의 경고한계를 갖으며, 세 가지 용매 모두 경고한계 범위 내에 모든 시료가 포함됨으로서 본 연구의 측정결과에 대한 정밀도는 높다고 할 수 있다.

Table 8. Standard deviation and relative standard deviation classified by solvents

	n-Hexane	Acetone	Methanol
S	4.92	8.25	9.43
%RSD	13.18	15.22	9.76

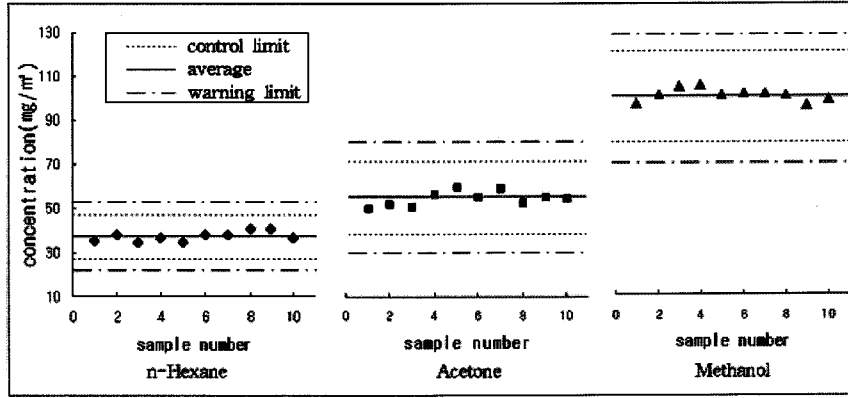


Fig. 6. The range control charts.

Table 9. Concentration of siloxanes according to each step

sub-stance	n-Hexane				Acetone				Methanol			
	1step	2step	3step	total	1step	2step	3step	total	1step	2step	3step	total
silane	0.17	0.51	0.49	1.17	ND	ND	ND	ND	1.80	1.60	1.59	4.99
L2	ND	0.18	ND	0.18	ND	0.24	0.15	0.39	0.17	0.20	0.16	0.53
D3	0.01	0.19	ND	0.20	ND	0.31	0.46	0.77	11.40	6.21	2.20	19.81
L3	1.24	7.73	ND	8.97	1.30	12.17	0.83	14.30	12.05	4.71	0.78	17.54
D4	9.08	12.67	ND	21.75	13.90	16.75	0.07	30.72	41.69	3.01	0.04	44.74
L4	0.46	0.78	ND	1.24	1.10	1.47	ND	2.57	0.54	0.49	0.01	1.04
D5	2.68	1.12	ND	3.80	3.92	1.47	0.06	5.45	7.96	0.04	ND	8.00
total	13.64	23.18	0.49	37.31	20.22	32.41	1.57	54.20	75.61	16.26	4.78	96.65

3.5. 임핀저 단별 siloxanes 농도변화

Table 9는 각 용매별 그리고 임핀저 단별 측정된 siloxanes 농도를 나타내었으며, Fig. 7은 Table 9에서 나타난 단별 총 농도를 그림으로 표현한 것이다.

Table 9 및 Fig. 7에서 보듯이, n-hexane과 acetone의 경우 2단에서 총 농도의 50% 이상이 검출되었고, 3단에서는 거의 검출되지 않았다. 이는 n-hexane과 acetone 두 용매가 휘발성이 강한 특성으로 인해 시료 채취 시 1단의 용매가 거의 남아있지 않아서 1단에 흡수되지 못하고 2단에 흡수된 것으로 보이며, 3단에서 siloxanes이 거의 검출되지 않은 것으로 보아 3단 이상의 임핀저가 필요하지 않음을 알 수 있었다. 반면에 methanol은 1단에서 가장 많은 양의 siloxanes이 검출되고 2단, 3단으로 갈수록 농도가 줄어드는 가장 이상적인 흡수형태를 보여주었다.

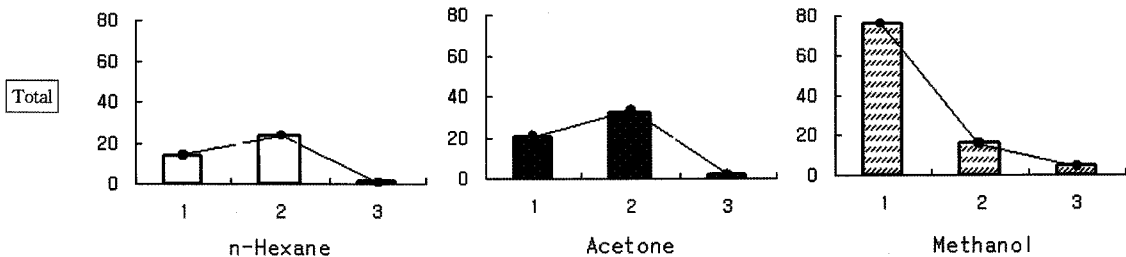


Fig. 7. Concentration of total siloxanes according to each step.

4. 결론

매립가스내 함유된 siloxanes물질 검출을 위한 적정 흡수용매 선정에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 표준물질의 GC분석에서 사용된 3가지 흡수용매 중 methanol이 용매와 silane 피크의 겹침현상이 발생하지 않아 분리능이 가장 우수하게 나타났다.

2) 검출되는 siloxanes 농도의 절대 값은 흡수용매에 따라 최대 2.6배의 농도차를 보였으며, 포집유속과 포집 임핀저 단수에 대한 의존성도 높은 것으로 나타났다.

3) Methanol은 siloxanes 총 농도가 가장 높을 뿐만 아니라 휘발성이 적어 임핀저 단별 흡수에서도 가장 이상적인 형태를 보여주었으며, 가장 낮은 상대표준편차를 나타내 실험대상 매립지에 가장 적합한 것으로 나타났다.

그러나, 매립지의 쓰레기 성상, 매립이력에 따라 차이가 있어 지역에 따른 용매 적합성은 다를 수 있으므로, 정확한 siloxanes 농도분석을 위해서는 매립지마다 이와 같은 용매 선택 실험을 수행하고, 적합한 용매를 선정하는 것이 선행되어야 한다고 판단되어진다.

참고문헌

1. Heidi C. Hayes, Guy J Graening, Sepideh Saeed, Sandia Kao, "A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas," SWANA 26th Annual Landfill Gas Symposium, Tampa, Florida, US(2003).

2. Shin, H. C., Park, J. W., Park, K. N., Song, H. C., "Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption," *Environ. Pollut.*, **119**, 227~236(2002).
3. Hagmann, M., Heimbrand, E., and Hentschel, P., "Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants," Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, pp. 4~8(1999).
4. Martin Schweigkofler, Reinhard Niessner, "Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(20), 3680~3685(1999).
5. Wheless, E., Pierce, J., "Siloxanes in landfill and digester gas update," SWANA 27th Annual Landfill Gas Symposium, San Antonio, Texas, US(2004).
6. Martin Schweigkofler, Reinhard Niessner, "Removal of siloxanes in biogases," *J. Hazard. Mater.*, **83**(3), 183~196(2001).
7. Raf Dewil, Lise Appels, Jan Baeyens, "Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes," *Energy Conversion and Management*, **47**(13~14), 1711~1722(2006).
8. Martin Schweigkofler, Reinhard Niessner, "Removal of siloxanes in biogases," *J. Hazard. Mater.*, **83**(3), 183~196(2001).