

흡착제에 의한 매립가스 중 휘발성 유기규소화합물(실록산) 제거특성 Removal of Volatile Organic Silicon Compounds (Siloxanes) from Landfill Gas by Adsorbents

서동천[†] · 송수성 · 원종철
Dong-Cheon Seo[†] · Soo-Sung Song · Jong-Choul Won

수도권매립지관리공사 녹색기술연구센터
Green Technology Research Center, SUDOKWON Landfill Site Management Corp.

(2009년 2월 3일 접수, 2009년 8월 17일 채택)

ABSTRACT : Adsorption properties were estimated for the organic silicon compounds (siloxanes) in an actual landfill gas (LFG) using adsorbents such as coconut activated carbon, coal activated carbon, silica gel, sulfur adsorbent, carbonized sludge, and molecular sieve 13X. Coconut activated carbon showed the highest removal efficiency of more than 95%. The desorption of hexamethyldisiloxane (L2) from the adsorbent, however, resulted in the remarkable concentration variation of the compound in the treated gas. Silica gel, which had high adsorption capacity for L2 in single substance adsorption experiment in the other study, could not remove the component in the actual landfill gas while it adsorbed well octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) in the LFG. Therefore the elimination of hexamethyldisiloxane is an important factor to determine the level of total organosilicon compound in pretreated landfill gas. Moreover, the L2 from the actual landfill gas was effectively adsorbed by the serial adsorption test using two columns packed with coconut activated carbon which has the great capacity of siloxanes removal among others. In order to utilize efficiently LFG as a renewable energy, the emission and adsorptive characteristics of the substance to be treated should be considered for the organization, operation, and management of pretreatment process.

Key words : Volatile Organic Silicon Compounds, Siloxane, Landfill Gas (LFG), Adsorption, Renewable Energy

요약 : 매립가스의 자원화를 저해하는 전처리 대상물질 중 하나인 유기규소화합물(실록산)에 대한 흡착제의 제거특성을 확인하기 위하여 실제 매립가스를 대상으로 야자계 활성탄, 석탄계 활성탄, 실리카겔, 탈황제, 슬러지탄화물, molecular sieve 13X의 여섯 가지 상용 흡착제 등을 사용한 흡착실험을 수행하였다. 흡착제별 실록산 제거특성을 확인한 결과, 야자계 활성탄은 흡착된 L2성분의 급격한 유출이 확인되었으나 전체적인 실록산 제거효율과 흡착특성을 고려할 때 가장 우수한 흡착제로 나타났다. 그러나 실록산의 제거효과가 있는 것으로 알려져 있는 실리카겔의 경우에는 매립가스 중 D4와 D5 성분을 효과적으로 제거하였으나 L2성분은 흡착되지 않는 것으로 나타나 일부 실록산 성분의 제거효과만이 확인되었다. 한편, 야자계 활성탄을 직렬배열하였을 때, 처리된 매립가스의 실록산 함유도와 농도변동의 주요인자인 L2성분을 비롯한 실록산 성분의 안정적인 제거가 가능한 것으로 나타났다. 또한, 실제 매립가스를 구성하고 있는 매우 다양한 성분들의 특성과 상호작용으로 흡착제의 실록산 제거특성에 영향을 미치는 것으로 나타나 효율적인 매립가스 자원화를 위해서는 흡착제와 대상물질 사이의 흡착특성과 함께 매립가스에 포함된 처리대상물질의 배출특성에 따른 전처리가 이루어져야 함을 확인할 수 있었다.

주제어 : 휘발성 유기규소화합물, 실록산, 매립가스, 흡착, 신재생에너지

1. 서론

매립된 폐기물의 분해과정에서 발생하는 메탄과 이산화탄소 위주의 매립가스가 환경부문의 주요 온실가스 배출원으로 주목받으면서 전세계적으로 매립가스 자원화의 추진이 촉진되고 있다. 국내의 경우에도 경제적으로 타당성이 있는 대규모 매립지를 중심으로 매립가스를 포집하여 연료로 사용하

나 전력을 생산하는 방식의 자원화가 이루어지고 있으며, 매립가스 자원화가 추진중이거나 계획되어 있는 매립지는 15개소에 이르고 있다. 이들 매립지의 17개 자원화시설 중 매립가스를 연료로 활용하여 열에너지를 회수하는 4개 시설 이외에는 전력생산에 매립가스를 사용하고 있으며, 이들 발전시설에서 수도권매립지의 스팀터빈방식의 50 MW 규모 시설을 제외하면 나머지 시설들은 모두 가스엔진에 의한 발전방식을

[†] Corresponding author : E-mail : dongtian@slc.or.kr Tel : 032-560-9641 Fax : 032-560-9649

채택하고 있다.¹⁾

이와 같은 발전 중심의 매립가스 자원화를 보다 경제적이고 효율적으로 수행하기 위해서는 매립가스에 포함된 다양한 성분 중 자원화설비의 부식이나 파손 등을 유발하는 수분, 황화합물, 할로겐화합물, 휘발성 유기규소화합물(실록산) 등과 같은 유해물질에 대한 전처리가 요구된다. 이 중 실록산은 규소원자가 산소와 함께 Si-O-Si 형태로 연결되어 있고 각 규소원자에 메틸기가 결합된 선형 또는 고리형의 분자구조를 가지고 있는 물질이며, 생활용품이나 산업용품에 고분자 유기규소화합물의 사용이 증가하면서 폐기물에 포함된 양이 증가되고, 매립 폐기물의 분해과정에서 저분자화된 실록산 성분이 휘발함으로써 매립가스에도 함유된 상태로 배출되는 것으로 알려져 있다.²⁾ 에너지회수를 위하여 매립가스를 연소하면서 실록산 성분도 이산화규소(SiO₂) 형태로 전환되어 침적물을 형성하고 가스엔진의 내부에 축적됨으로써 발전효율 저하 및 피스톤이나 배기밸브 등에 심각한 마모를 일으키는 것으로 보고되고 있으며, 가스엔진 외에도 매립가스를 이용한 전력생산 적용사례가 증가하고 있는 마이크로터빈이나 연료전지는 물론, 별다른 전처리 없이 매립가스를 활용하여 열을 회수하는 보일러에서도 효율이 저하되고 관련 설비의 손상이 나타나고 있음을 알 수 있다.³⁾ 따라서 주요 자원화설비 제조사에서는 해당성분에 대한 매립가스 중 농도 기준을 설정하여 제시하고 있으며 실록산도 반드시 전처리를 통해 제거해야 할 대상물질로 인식되고 있다.^{4,5)}

이러한 매립가스에 포함된 실록산의 전처리 방법으로는 냉각(cooling and chilling), 심냉(freezing), 흡수(absorption), 흡착(adsorption) 등 여러 가지 방법들이 소개되고 있으며, 이 중 활성탄 계열의 흡착제를 사용하는 흡착처리가 가장 일반적으로 적용되고 있고^{4,6,7)} 국내 매립가스 발전시설에서도 활성탄 흡착탑을 설치하여 운영하는 경우가 많은 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나 흡착이 매립가스 전처리를 위한 주요 공정으로써 사용되고 있음에도 불구하고 전처리대상인 실록산의 흡착특성에 대한 연구는 물론, 그 함유정도 등에 대한 조사도 거의 찾아보기 힘든 실정이며,²⁾ 결국 실록산 성분별 특성 및 배출농도, 흡착제의 실록산 제거용량과 효율 등을 고려하지 않은 상태에서 실제의 매립가스 흡착처리공정이 운영되고 있음을 알 수 있다. 또한 소수의 관련 연구^{8,9)}는 실록산 중 일부 단일성분만을 대상으로 흡착실험이 수행되었고 그 실험 대상물질이 매립가스에 포함된 주요 실록산 성분이 아니기 때문에 수백종의 매우 다양한 물질이 포함되어 있는 실제 매립가스^{4,10,11)}에서 나타나는 실록산 흡착특성을 파악하기는 곤란한 것으로 확인되었다. 이외에 pilot 또는 실규모의 연구

결과를 보여주는 경우도 있지만 매립가스 중 함유정도나 제거효율의 제시에 국한되어 있어 실록산 성분의 제거특성은 확인하기 어려운 것으로 나타났다.

한편, 효율적인 실록산 제거를 위해서는 흡착제에 따른 실제 매립가스 중 실록산의 흡착특성을 파악하는 것이 필요하지만, 다성분계 가스에서 나타나는 흡착특성에 대한 연구가 부족하여 매립가스와 같이 매우 다양한 성분이 함유된 경우에는 각 성분의 상호작용과 영향에 의하여 나타나는 결과를 확인하고 분석하는 것은 거의 불가능하다고 판단된다. 따라서 일반적인 결과를 도출하는 것은 어렵더라도 실제 매립가스를 통과시킴으로써 다성분계 흡착에 의하여 나타나는 현상을 확인하는 것이 우선적으로 요구되는 것으로 여겨지며, 아울러 매립가스 중 실록산의 전처리에 따른 흡착제의 문제점과 그 해결방안 및 새로운 흡착제의 개발을 위한 기반을 마련하기 위하여 이미 여러 가지 용도로 사용되고 있는 상용 흡착제에 대한 흡착특성을 먼저 살펴볼 필요성이 있는 것으로 판단되었다.

이에 본 연구에서는 가스의 흡착처리에 일반적으로 사용되고 있는 흡착제를 이용하여 실제 매립가스에 포함되어 있는 실록산 성분의 제거특성을 확인하고 비교하고자 하였다. 이를 위하여 매립지에서 발생하여 포집되고 있는 매립가스 중의 실록산을 대상으로 하고, 매립가스 및 소화가스(바이오가스)와 산업공정의 가스처리에 널리 사용되고 있는 야자계 활성탄, 석탄계 활성탄, 실리카겔, 탈황제, molecular sieve 13X의 상용 흡착제와 재활용을 목적으로 제조된 슬러지탄화물을 포함한 총 여섯 가지 흡착제를 선정하여 연속식 흡착실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상 매립가스

본 연구에서는 수도권매립지 제1매립장에서 발생하여 포집된 실제 매립가스를 실험에 이용하였다. 해당 매립지는 1992년부터 2000년까지 서울특별시, 인천광역시, 경기도의 생활폐기물을 중심으로 사업장일반폐기물과 건설폐기물 등 총 6,425만여 톤이 매립된 후 사용종료되었다. 여기서 발생한 매립가스는 1997년부터 수평가스포집방식에 의해 포집되기 시작하였으며 매립이 종료된 이후에는 최종복토 및 수직가스포집시설이 설치되어 지속적으로 매립가스를 포집하여 소각처리하거나 냉난방, 발전 등에 활용하고 있다.

실험을 위하여 매립지로부터 포집된 후 시설물의 냉난방에

Table 1. Properties of selected adsorbents

Adsorbent	Type	Size	Bulk density (g/mL)	Remarks
Coconut activated carbon	Granule	4×8 mesh	0.40-0.45	
Coal activated carbon	Pellet	4 mm diameter	0.45-0.50	
Silica gel	Bead	1.5-3 mm diameter	0.74-0.80	
Sulfur adsorbent	Pellet	11 mm diameter	-	Used after crushing
Carbonized sludge	Granule	-	0.62-0.65	Measured bulk density
Molecular sieve 13X	Bead	1.8-2.2 mm diameter	0.75-0.78	Measured bulk density

사용되고 있는 매립가스를 이송관로의 시료채취구로부터 실험장치에 연결하여 공급되도록 하였다. 실제 매립가스는 매립지의 여러 가지 조건과 포집시설의 운영에 따라 양적·질적 변동이 일어나기 때문에 실험에 사용하는 매립가스의 특성을 일정하게 유지하는 것은 불가능하다. 따라서 실험진행과정에서 흡착제를 통과한 이후의 가스와 함께 흡착칼럼에 유입되는 매립가스에 대한 측정·분석도 동시에 수행하여 실험 전후의 결과를 비교하였다.

2.2. 흡착제

매립가스 중 실록산에 대한 연속식 흡착실험에 사용된 여섯 가지 흡착제와 각각의 특성은 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 사용되고 있는 흡착제인 활성탄에 대해서는 원료간 차이를 살펴보기 위하여 야자계와 석탄계로 구분하여 실험하였다. 야자계 활성탄은 파쇄된 형태를 가지고 있었으며 석탄계 활성탄은 pellet 형태였다. 탈황제는 산화철 성분을 주로 포함하고 있어 일부 매립지나 소화시설 등에서 바이오가스 중 황화수소 등의 황화합물 제거에 이용되고 있으며, pellet 형태로 성형되어 있으나 입자의 크기가 비교적 커서 활성탄 정도의 크기로 파쇄한 다음 실험에 사용하였다. 슬러

지탄화물은 하수슬러지를 탄화시킨 것으로 크기가 작은 입자형태를 가지고 있으며 흡착능력이 있는 것으로 알려져 있어¹²⁾ 재활용 가능성에 대한 확인을 위해 실험대상 흡착제에 포함시켰다. 이외에 주로 수분 제거 등에 사용되는 실리카겔과 molecular sieve 13X의 경우에는 Schweigkofler와 Niessner가 수행한 실록산 단일성분 흡착실험에서 흡착대상물질에 따라 비교적 양호한 제거특성을 보인 것으로 나타나⁸⁾ 실제 매립가스에 대한 적용성을 검토하기 위하여 대상 흡착제로 선정하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 흡착실험

선정된 흡착제의 실록산 제거특성을 평가하기 위하여 Fig. 1과 같이 실험장치를 구성하였다. 대상 흡착제 약 5 g을 유리재질(borosilicate glass)의 흡착칼럼(120 mm length × 12 mm I.D.)에 넣은 후 분석용 고순도 공기(덕양에너젠, Air 99.999% 이상)를 통과시켜 흡착제의 특성에 영향을 미치지 않고 흡착제가 최대한 건조되도록 하였다. 이 때 흡착칼럼은 스테인리스 스틸 재질의 배관과 연결한 후 항온수조(창신과학, C-AWB1)의 물에 잠기게 하여 30±0.1℃의 등온조건이

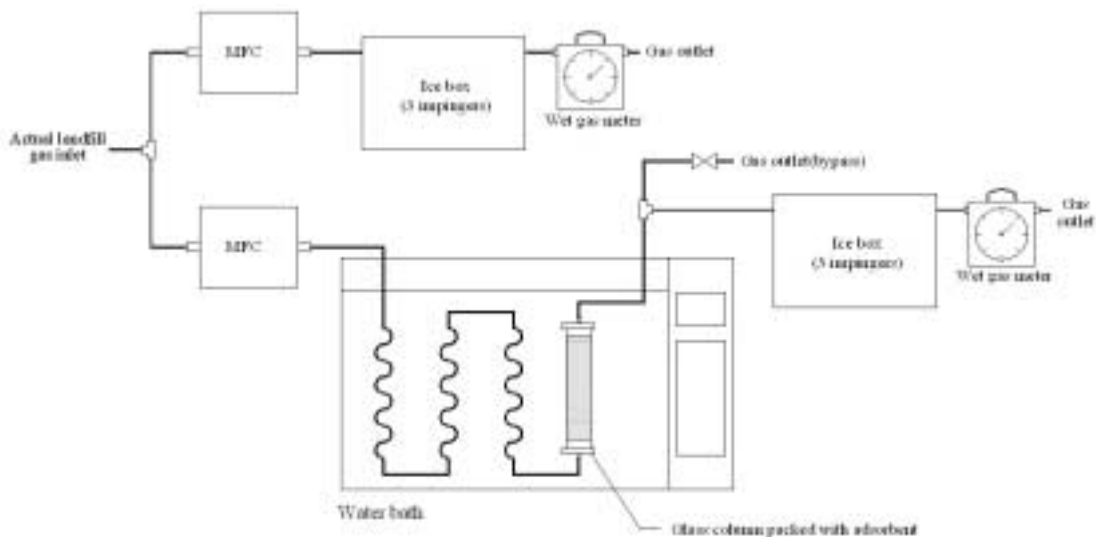


Fig. 1. Adsorptive experimental apparatus for siloxane removal from actual landfill gas.

Table 2. Concentration of major components, moisture, and hydrogen sulfide in landfill gas

Methane(%)	Carbon dioxide(%)	Oxygen(%)	Moisture(g H ₂ O/m ³ LFG)	Hydrogen sulfide (ppm)
55.97 (48-60)	37.19 (32-40)	0.23 ((0.8)	9.48 (4.67-12.51)	475.31 (120-868)

유지되도록 하였다.

흡착칼럼에 충전된 흡착제를 건조한 상태에서 동일한 조건으로 흡착칼럼에 실제 매립가스를 유입시켰다. 실험장치에 공급되는 매립가스는 mass flow controller (MFC, KOFLOC, 3660-LP)를 이용하여 850 mL/min의 일정한 유량으로 조절하였으며, 이 때 흡착칼럼을 통과하는 매립가스의 선속도는 0.125 m/sec이었다. 흡착칼럼을 통과하기 전후의 매립가스에 대해서 시료채취를 수행하였으며, 각 시료에 대한 분석을 실시함으로써 실록산 성분의 가스 중 농도를 평가하고 시간경과에 따른 농도변화를 관찰하였다. 용매흡수에 의한 매립가스 중 실록산 성분의 시료채취에 요구되는 시간을 고려하여 시료는 3시간 간격으로 채취하였다.

한편, 각 흡착제별 흡착실험 이후에는 흡착제의 직렬배열의 효과를 확인하기 위하여 흡착칼럼 두 개에 야자계 활성탄을 채워 직렬로 연결하고 실제 매립가스를 통과시키는 실험을 수행하였다. 그 실험조건 및 방법은 흡착제별 흡착실험과 동일하였으며 유입가스 및 최종 유출가스와 함께 1단계 흡착칼럼의 유출가스에 대해서도 시료를 채취하여 분석하였다. 따라서 1단계 흡착칼럼의 유출가스의 일부를 시료채취에 사용하므로 그 나머진 750 mL/min의 가스가 2단계 흡착칼럼에 유입되었다.

2.3.2. 시료채취 및 분석

매립가스 중 실록산을 확인하기 위하여 임핀저(SIBATA, 080100-01)에 용매를 채우고 여기에 매립가스를 통과시켜 실록산이 흡수되도록 한 후 그 흡수액을 분석하였다.²⁾ 시료채취에는 3개의 임핀저(용량 6 mL)가 사용되었으며 각 임핀저에는 용매로써 5 mL의 메탄올(J. T. Baker, CH₃OH 99.8% 이상)을 채운 후 ice box에 넣어 4℃ 이하로 유지하였다. 임핀저에는 100 mL/min 내외의 유량으로 매립가스가 유입되도록 하였으며, 이 과정에서 가스 중 실록산이 용매로 흡수되어 그 흡수액을 분석용 시료로 하였다. 시료채취 후 분석용 시료는 약 4℃의 냉장상태로 운반 및 보관하였으며 가능한 한 신속하게 분석이 이루어지도록 하였다.

시료의 분석에는 mass selective detector(MSD, Varian, Saturn2000)를 검출기로 하는 가스크로마토그래프(Varian, CP-3800)를 이용하였으며 성분분리를 위하여 Varian CP-Sil 5/MS (1 μm film thickness, 60 m×0.32

mm I.D., Varian) 칼럼 2개를 연결하여 사용하였다. 분석대상 실록산 성분은 선형구조를 가진 hexamethyldisiloxane (L2), octamethyltrisiloxane (L3), decamethyltetrasiloxane (L4), dodecamethylpentasiloxane (L5)과 고리구조를 가진 hexamethylcyclotrisiloxane (D3), octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5), dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)으로 하였다. 정량된 분석결과는 시료채취시의 가스량을 고려하여 매립가스 중의 농도(mg siloxane/m³ LFG)로 환산하였으며, 각 분석대상 성분별 농도를 합산함으로써 매립가스 중 실록산 총 농도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상 매립가스의 조성

흡착실험에서 유입가스의 분석을 통하여 확인된 대상 매립가스의 주요성분과 수분 및 황화수소의 농도를 Table 2에 나타내었다. 메탄의 농도는 48-60%의 범위에서 변동하였으며 그 평균농도는 55.97%이었다. 이산화탄소의 농도는 32-40%의 범위로 나타나 메탄에 비해서는 변화폭이 작은 것으로 관찰되었으며 실험시의 유입가스 중 평균농도는 37.19%로 평가되었다. 이들 메탄과 이산화탄소의 농도는 매립가스에서 일반적으로 확인되는 수준으로 대상 매립가스는 매립된 폐기물의 활발한 혐기성 분해가 지속적으로 유지됨에 따라 발생하고 있음을 보여주고 있다. 또한, 산소의 농도는 평균 0.23%로 나타나 대상 매립가스가 비교적 양호한 상태로 포집 및 이송되고 있음을 확인할 수 있었다.

매립가스 자원화시 전처리의 주요대상물질인 수분의 농도는 평균 9.48 g H₂O/m³ LFG로 상당히 높은 수준을 유지하고 있었으나 실험이 진행되는 동안 4.67-12.51 g H₂O/m³ LFG로 비교적 큰 변동을 나타내었다. 이는 매립지 내부에서 수분이 포화 또는 과포화된 상태로 배출되어 매립가스에 높은 농도의 수분이 함유되어 있으나 포집된 매립가스가 이송되면서 기온이 낮은 경우에는 관로 상에서 수분이 응축되어 상당량의 수분이 미리 제거되기 때문인 것으로 판단된다. 황화수소의 경우에는 매립가스가 포집되는 대상 매립지의 포집구역 및 포집조건의 변화에 따라 비교적 크게 변동하여 120-868

Table 3. Concentration of siloxane substances in landfill gas

(Unit: mg siloxane/m³ LFG)

Sub-stance	This study	Sudokwon landfill ²⁾		Landfills in Korea ²⁾		Landfills in Germany			A landfill in France ¹⁴⁾	A landfill in US ¹⁵⁾	A landfill in Hungary ¹⁶⁾	
		Site 1	Site 2	K	H	A ¹³⁾	B ¹³⁾	C ⁸⁾			1st survey	2nd survey
L2	1.10 (0.27-3.84)	1.31-1.61	0.62-1.18	0.09	0.15	1.04-1.31	0.38-0.77	0.7-0.9	1.5	6.9-9.4	0.21	1.27
L3	0.03(<0.07)	0.03-0.06	0.03-0.10	0.04	0.05	0.03-0.05	0.04	-	0.062	<0.8	<0.06	<0.18
L4	ND	ND	ND	0.02	ND	<0.01	<0.01	-	-	-	<0.08	<0.18
L5	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
D3	0.50(<1.85)	<2.01	<2.61	0.83	1.04	0.01	0.31-0.45	0.40-0.44	1.5	-	<0.19	<0.57
D4	3.69 (0.94-5.63)	0.89-4.72	1.18-11.15	4.58	6.45	7.97-8.84	4.24-5.03	4.8-5.1	5.9	24.3-46.1	0.42	<3.31
D5	0.65(<1.28)	<0.76	0.03-5.89	5.27	3.93	0.50-1.09	0.40-0.53	0.60-0.65	2.2	5.5-13.4	0.11	0.99
D6	0.01(<0.91)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	-	-

--: No measurement ND: Not detected

ppm의 범위를 보였으며, 대상 매립가스의 황화수소 평균농도는 475.31 ppm으로 확인되었다.

한편, 본 연구의 매립가스 중 실록산 성분별 농도분포와 다른 연구결과에서 나타난 매립가스의 실록산 성분별 농도 평가결과를 Table 3에 비교하여 나타내었다. 흡착실험에 사용된 대상 매립가스에서는 L4와 L5성분은 검출되지 않았으며, L3와 D6성분은 평균농도 0.03 mg/m³ LFG 이하의 매우 낮은 농도분포를 나타내었고 D3성분은 평균 0.50 mg D3/m³ LFG의 농도로 평가되었다. 이들 실록산 성분들은 다른 매립지의 매립가스에 대하여 분석한 결과에서도 분석대상물질에서 제외하거나 불검출 또는 매우 낮은 농도로 나타나고 있는 것을 볼 수 있었다. 반면, L2성분은 1.10 mg L2/m³ LFG, D4성분은 3.69 mg D4/m³ LFG, D5성분은 0.65 mg D5/m³ LFG의 평균농도로 평가되어 다른 실록산 성분에 비하여 비교적 높은 농도로 매립가스에 함유되어 있음을 볼 수 있었다. 이러한 대상 매립가스에 대한 실록산 성분의 농도범위는 미국의 사례¹⁵⁾를 제외한 다른 매립가스에 대하여 보고된 분석결과^{8,13,14,16)}와 유사한 범위에서 나타나고 있었다.

Table 4에는 매립가스 중 분석대상 실록산 각 성분의 농도를 합산한 실록산 총 농도를 나타내었다. 본 연구의 대상 매립가스에서는 평균 5.97 mg siloxane/m³ LFG의 실록산 총 농도를 확인할 수 있었으며, 일부 매립지에서 높게 나타난 연구결과에 비해서는 낮은 농도분포지만 대부분의 연구사례에

서 보고된 실록산 총 농도의 범위에 포함되는 것으로 관찰되었다. 또한, 흡착실험시 유입가스의 실록산 총 농도는 1.20-9.77 mg siloxane/m³ LFG인 것으로 나타나 실록산의 경우에도 수분이나 황화수소와 마찬가지로 비교적 큰 변동성을 나타낼 수 있음을 보였다. 따라서 매립가스 중 각 물질의 함유 정도와 배출특성에 따라 적절한 매립가스의 전처리가 중요함을 확인할 수 있었다.

3.2. 흡착제별 실록산 제거특성

3.2.1. 실록산 성분별 제거특성

본 연구에서 선정한 분석대상 실록산 성분 중 흡착칼럼에 유입되는 실제 매립가스에서 주로 검출된 성분은 L2, L3, D3, D4, D5로 나타났다. 이 중 L3와 D3성분에 대해서는 흡착실험에서 야자계 및 석탄계 활성탄에 의한 L3와 D3의 높은 제거효율과 실리카겔의 D3에 대한 흡착제거효과가 나타났으나 유입되는 매립가스 중 L3와 D3의 경우에는 매우 낮은 농도분포를 보이고 불검출되는 경우도 많이 나타나는 등 그 흡착특성을 제시하기는 곤란하였다. 따라서 본 연구에서는 매립가스에서 가장 높은 함유정도를 나타내는 L2, D4, D5의 세 가지 주요 실록산 성분을 대상으로 하여 흡착전후의 매립가스 중 농도를 비교함으로써 각 흡착제에 대한 성분별 흡착특성을 확인하였다.

매립가스 중 L2에 대한 흡착제의 제거특성은 Fig. 2에 보

Table 4. Total concentration of siloxane in landfill gas

(Unit: mg siloxane/m³ LFG)

This study	Sudokwon landfill ²⁾		Landfills in Korea ²⁾		A landfill in Augsburg, Germany ¹⁷⁾	A landfill in Vienna, Austria ¹⁷⁾	A landfill in Berlin, Germany ¹⁷⁾	A landfill in US ¹⁵⁾
	Site 1	Site 2	K	H				
5.97 (1.20-9.77)	6.22	8.93	10.84	11.63	4.8	9.3	36.3	37.7-68.9

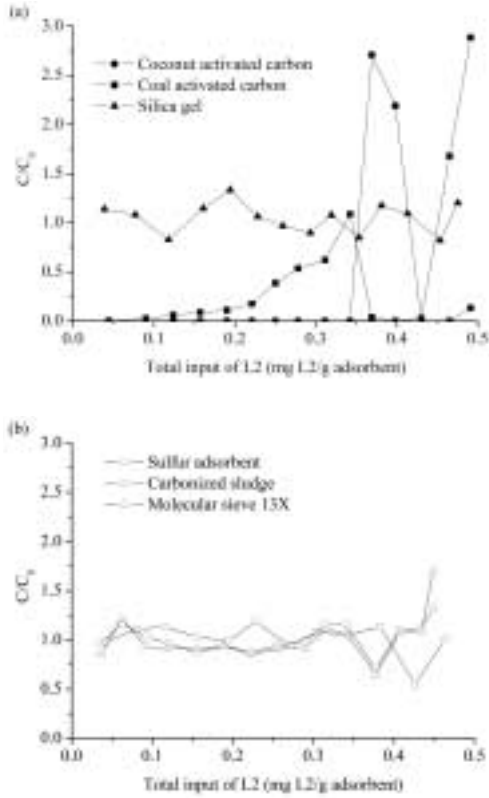


Fig. 2. Adsorption curves of adsorbents for hexamethyldisiloxane (L2) in adsorptive experiment using actual landfill gas.

이는 바와 같다. 야자계 활성탄에서 나타난 결과를 살펴보면 실제 매립가스를 통과시켰을 때 매우 높은 효율로 L2성분 대부분을 제거하였다. 이러한 흡착특성은 흡착제에 대한 L2성분의 유입량이 증가하더라도 유지되었으나 누적유입량이 0.34 mg L2/g coconut activated carbon을 초과하면서 유입농도의 2.7배에 달하는 유출가스농도의 급격한 상승을 보였으며, 시간이 경과함에 따라 유출되는 L2성분의 농도가 다시 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 L2성분이 흡착되어 제거되다가 다른 여러 가지 성분들과 함께 누적 유입량이 증가됨에 따라 L2성분이 탈착되어 유출가스 중 농도상승이 일어났기 때문으로 판단된다. 석탄계 활성탄에 있어서도 야자계 활성탄에 비해 L2성분의 제거효율은 낮았지만 흡착패턴은 유사한 형태를 나타내는 것을 볼 수 있었다.

한편, 활성탄 이외의 흡착제인 실리카겔(Fig. 2a)과 탈황제, 슬러지탄화물, molecular sieve 13X (Fig. 2b)에 동일조건으로 실제 매립가스를 통과시킨 결과, 이들 흡착제에 의해서는 L2성분이 제거되지 않았다. 이는 단일성분으로 조제된 가스를 이용한 흡착실험을 통하여 activated charcoal과 함께 L2성분의 제거에 적절한 것으로 제시된 실리카겔이나 일부 제거특성을 보여준 molecular sieve 13X에 대한 결과⁸⁾와

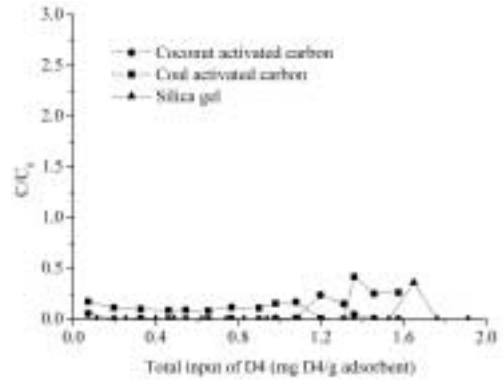


Fig. 3. Adsorption curves of adsorbents for octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in adsorptive experiment using actual landfill gas.

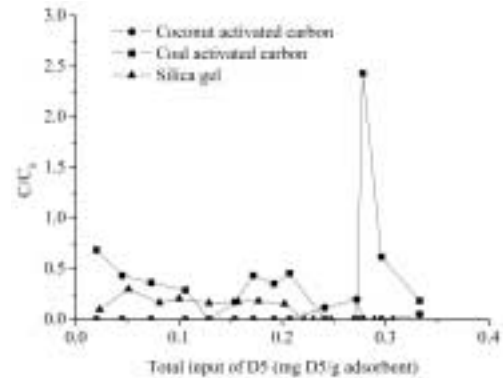


Fig. 4. Adsorption curves of adsorbents for decamethylcyclopentasiloxane (D5) in adsorptive experiment using actual landfill gas.

는 큰 차이를 보이는 것이며, 이들 흡착제의 경우에는 다양한 성분이 포함된 실제 매립가스 중 L2성분의 제거에 있어서 효과적이지 못함을 확인할 수 있었다.

실록산 성분 중 일반적으로 매립가스에 가장 높은 농도가 포함되어 있는 D4 성분^{2,13)}은 탈황제, 슬러지탄화물, molecular sieve 13X에 의해서도 약간 제거되었으나 실험 초기부터 빠르게 흡착능력이 소진되어 흡착효과를 기대하기는 어려운 것으로 나타났다. 이와는 대조적으로 야자계 및 석탄계 활성탄, 실리카겔의 경우에는 Fig. 3와 같은 흡착특성을 보이며 효과적으로 실제 매립가스에 함유되어 있는 D4성분을 제거함을 볼 수 있었다. 특히 야자계 활성탄과 실리카겔에 있어서는 95% 이상의 높은 제거효율을 보였으며, 석탄계 활성탄의 경우에는 85% 이상의 D4성분이 흡착되는 것으로 확인되었다. 이들 흡착제의 경우에도 누적유입량이 일정수준을 넘어서면서 유출가스에서 대상성분의 농도변화가 피크형태를 보였으나 흡착되지 않고 배출되는 D4성분의 경우에도 유입량의 50%를 초과하지 않는 것으로 나타나 L2

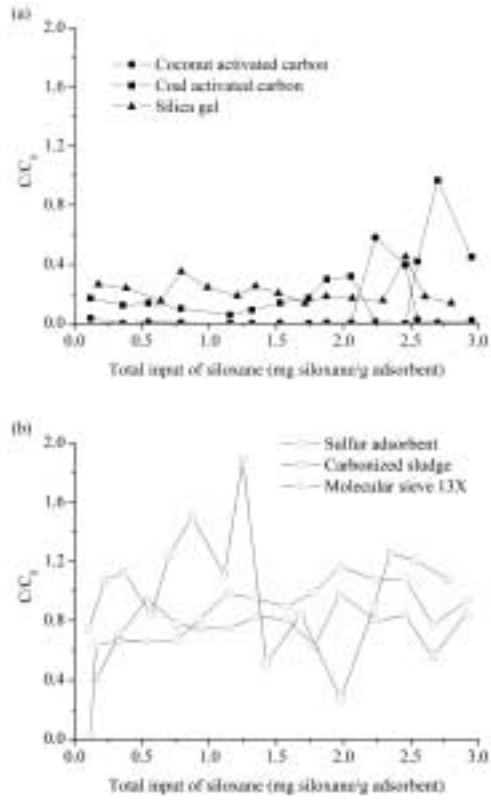


Fig. 5. Adsorption curves of adsorbents for total siloxane in adsorptive experiment using actual landfill gas.

성분에 비하여 흡착제에 대한 친화력이 더 큰 것으로 나타났다. 흡착능력에 있어서는 누적유입량 1.53 mg D4/g silica gel 이후에 피크를 보인 실리카겔이 가장 큰 것을 볼 수 있었으며, 피크가 나타난 때의 누적유입량은 석탄계 활성탄에 비해 약간 적었지만 보다 효율적으로 D4성분을 제거하는 야자계 활성탄이 실리카겔 다음으로 흡착능력이 양호한 것으로 판단할 수 있었다.

Fig. 4에는 야자계 및 석탄계 활성탄과 실리카겔의 D5성분에 대한 흡착실험결과를 보이고 있다. 야자계 활성탄은 대부분의 D5성분을 제거하는 것으로 나타나 가장 높은 제거효율을 나타내었으나 석탄계 활성탄은 제거효율이 높지 않았다. 실리카겔의 경우에는 실험초기에 70% 이상의 제거효율을 보이면서 D5성분에 대한 흡착에 제한적인 것으로 나타났으나 오히려 실험이 진행됨에 따라 유입되는 양의 대부분이 제거되었으며 추가적인 실험을 통해 확인한 결과에서도 매우 높은 제거효율을 가지는 것으로 평가되어 단일성분에 대한 연구결과⁸⁾에서 제시된 바와 같이 실리카겔이 D5성분의 제거에 효과적임을 알 수 있었다. 따라서 야자계 활성탄이나 실리카겔은 매립가스뿐만 아니라 혐기성 소화가스에서 보다 높은 함유정도를 보이는 D5성분^{7,13)}의 제거에도 적절한 것

으로 판단된다. 한편, 탈황제와 슬러지탄화물은 매립가스 중 D5성분을 거의 제거하지 못한 반면, molecular sieve 13X는 약간의 D5성분을 제거하여 단일성분에 대한 연구⁸⁾에서 보여준 것과 같이 어느 정도의 흡착능력을 확인할 수 있었으나 실제 매립가스의 전처리에 이용하기에는 한계가 있는 것으로 판단되었다.

3.2.2. 총 실록산 제거특성

각 흡착제를 통과한 전후의 매립가스 중 실록산 총 농도의 비율(C/C_0)을 Fig. 5에 나타내었다. 흡착제별 흡착특성에 있어서 야자계와 석탄계 활성탄과 실리카겔은 상대적으로 높은 실록산 제거효과를 보인 반면(Fig. 5a), 탈황제, 슬러지탄화물, molecular sieve 13X는 50%에도 미치지 못하는 낮은 제거효율을 나타내었다(Fig. 5b).

실험대상 흡착제 중 야자계 활성탄의 경우는 2.0 mg siloxane/g coconut activated carbon에 도달하기까지 유입된 총 실록산에 대하여 95% 이상의 제거효율을 나타내어 가장 양호한 흡착능력을 보였다. 그러나 실록산 유입량이 그 이상 증가함에 따라 유출가스 중 실록산의 농도가 매우 큰 폭으로 상승한 후 다시 하강하는 급격한 변동이 관찰되었다. 이러한 현상은 앞의 성분별 흡착특성에서 살펴본 바와 같이 대상 실록산 성분 중 분자량이 가장 작고 휘발성이 가장 큰 선형구조의 L2성분에 의한 것으로 확인되었다. 이는 다성분계 흡착실험에서 나타나는 결과와 마찬가지로 매립가스에 포함되어 있는 여러 물질이 흡착제에 대하여 흡착되는 정도와 친화력 등에 차이를 보임으로써 각 성분의 특성에 따라 흡착과 탈착이 이루어지기 때문인 것으로 여겨진다.¹⁸⁾ 따라서 이러한 흡착특성은 전처리 수준을 결정짓는 중요한 인자로 작용할 수 있으므로 흡착제에 의한 실제 매립가스 중 대상성분의 효율적인 제거를 위하여 반드시 고려되어야 할 것으로 판단된다.

원료가 다른 석탄계 활성탄의 경우에도 야자계 활성탄과 유사한 흡착특성을 보이고 있으나 그 제거효율은 80~95%로 야자계 활성탄에 비해서는 낮은 제거효율을 나타내었으며, 실리카겔의 경우에는 활성탄에서 나타난 큰 변동은 보이지 않았으나 L2성분의 제거가 이루어지지 않아 50~85%의 낮은 실록산 제거효율을 보였다. 이들 흡착제 이외에 탈황제와 molecular sieve 13X에 있어서도 20% 내외의 제거효율을 나타내는 했지만 총 실록산에 대한 흡착능력은 크지 않은 것으로 파악되었으며, 슬러지탄화물의 경우에는 변동이 심하여 일정한 수준의 실록산 흡착제거는 기대하기 어려운 것으로 나타났다.

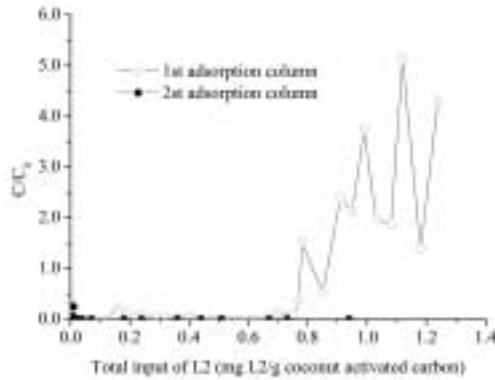


Fig. 6. Adsorption curves for hexamethyldisiloxane (L2) in serial adsorptive experiment using actual landfill gas.

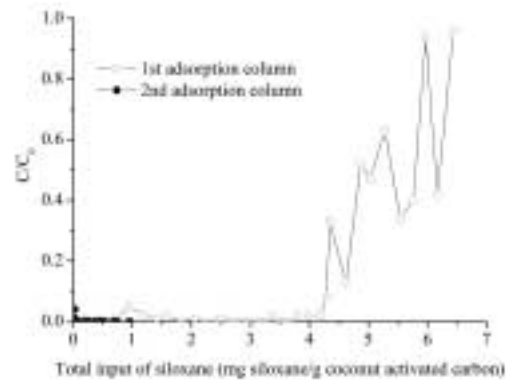


Fig. 7. Adsorption curves for total siloxane in serial adsorptive experiment using actual landfill gas.

3.3. 활성탄 직렬배열에 따른 실록산 제거특성

앞에서 흡착제별 실록산 제거특성을 확인하여 가장 우수한 결과를 보인 야자계 활성탄에 대하여 직렬배열에 따른 효과를 살펴보았다. 이를 위하여 활성탄을 채운 두 개의 흡착칼럼을 직렬로 연결하여 실제 매립가스를 통과시키는 실험을 수행하였다. 매립가에 함유되어 있는 성분 중 고리 형태의 D3, D4, D5성분은 유입농도의 변동과는 상관없이 각 성분의 활성탄 단위중량당 누적유입량 0.86 mg D3/g, 4.11 mg D4/g, 0.34 mg D5/g coconut activated carbon이 될 때까지 유출농도의 증가가 나타나지 않아 1단계 및 2단계 흡착칼럼을 통과하면서 높은 효율로 제거되고 있는 것으로 나타났다. 이는 매립가에 가장 많이 함유되어 있는 D4성분과 소화가스에 가장 많이 함유되어 있는 D5성분에 대하여 야자계 활성탄이 양호한 흡착능력과 제거특성을 가지고 있어 이들 성분의 전처리에 유용함을 보여주는 결과라고 할 수 있다.

매립가스 중 L2성분의 경우에는 1단계 흡착칼럼에서 95% 이상, 2단계 흡착칼럼에서는 100%에 달하는 제거효율을 나타내었다(Fig. 6). 1단계 흡착칼럼에서는 누적유입량이 약 0.7 mg L2/g coconut activated carbon을 경과하면서 제거효과가 급격히 떨어지기 시작하여 약 0.8 mg L2/g coconut activated carbon의 누적유입량을 초과하면서 유입농도에 비해 높은 유출농도를 보이고, 유입농도의 4배 이상의 유출농도를 나타내기도 하였다. 반면, 2단계 흡착칼럼에서는 1단계의 유출가스 농도가 상당히 높은 수준으로 증가하였음에도 불구하고 L2성분이 모두 제거되었다.

유입가스와 각 단계 흡착칼럼의 유출가스에 대한 실록산 총 농도로부터 얻은 흡착곡선은 Fig. 7과 같다. 1단계 흡착칼럼의 경우, 누적유입량이 4 mg siloxane/g coconut activated carbon를 초과할 때까지 95% 이상의 제거효율

을 보였으며, 그 이후 유입량이 증가함에 따라 제거효율이 빠르게 저하되면서 유출가스 중 농도도 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 그러나 2단계 흡착칼럼의 유출가스에서는 실험종료시까지 실록산이 검출되지 않았으며 전단의 활성탄에서 유출되는 부분까지도 제거함으로써 직렬배열에 따라 낮은 유출농도가 유지되는 것을 볼 수 있었다.

한편, 실록산 총 농도에 따른 1단계 흡착칼럼의 야자계 활성탄의 흡착용량은 흡착제별 실험에서 나타난 결과에 비하여 두 배에 달하는 값을 보였다. 이는 흡착제별 실험에 비해 직렬배열 흡착실험에서의 대상 매립가스의 수분과 황화수소의 농도가 상대적으로 낮은 수준을 나타내어 실록산에 대한 흡착용량이 증가하는 효과를 나타낸 것으로 판단된다.¹⁹⁾ 따라서 매립가스 발생 및 포집 조건의 변화에 의해 나타나는 실제 매립가스의 조성 및 성분별 함유특성 등의 변동에 대응할 뿐만 아니라 다양한 성분의 농도분포에 따른 흡착제의 흡착용량과 실록산 제거특성의 변화에도 효율적인 전처리가 수행되기 위해서는 직렬배열에 따른 흡착공정의 운영 및 관리가 바람직하다고 판단된다.

4. 결론

본 연구를 통하여 실제 매립가에 포함되어 있는 유기규소화합물(실록산)에 대하여 상용 흡착제 등 여섯 가지 흡착제의 제거특성을 살펴보았다. 실험에 사용된 매립가스 중 실록산 성분을 분석한 결과, D4성분이 3.69 mg D4/m³ LFG로 가장 높게 나타났으며 L2와 D5성분도 비교적 높은 함유 정도를 나타내어 주요 실록산 성분으로 확인되었고 실록산 총 농도는 평균 5.97 mg siloxane/m³ LFG로 평가되었다.

이러한 실제 매립가스를 대상으로 한 흡착실험에서 각 흡

착제의 실록산 제거특성을 비교할 때, 흡착된 L2성분의 탈착에 따른 유출가스 중 실록산 농도의 급격한 변동이 발생하였지만 야자계 활성탄이 실록산에 대하여 가장 양호한 제거 효율과 흡착특성을 보였다. 반면, 실록산 단일성분의 제거 효과가 우수한 것으로 알려진 실리카겔은 D4와 D5성분을 효과적으로 흡착하여 제거하지만 L2성분의 제거는 이루어지지 않아 전체적인 실록산 제거효율이 낮게 평가되었으며, 결국 L2성분의 제거가 매립가스 흡착처리에 있어서 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다.

한편, 가장 양호한 실록산 제거특성을 나타낸 야자계 활성탄을 두 단계로 직렬배열하고 실제 매립가스를 통과시킨 결과, 급격한 농도변동의 요인인 L2성분에 대한 안정적인 처리가 가능한 것으로 나타났다. 따라서, 실제 매립가스의 다양한 성분들의 농도분포 변동과 이들 물질들 사이의 상호 영향에 따른 실록산 흡착특성의 변화에 대응하기 위하여 매립가스에 포함된 전처리 대상물질의 배출특성 및 흡착제와 대상물질 사이의 흡착특성을 고려한 전처리공정의 구성과 운전·관리가 필요함을 확인할 수 있었다.

KSEE

사 사

본 연구는 수도권매립지관리공사 자체연구사업 지원으로 수행되었으며 동공사 녹색기술연구센터 시험분석부에서 시료를 분석하였음을 밝힙니다.

참고문헌

1. 수도권매립지관리공사, “국내 매립가스 자원화시설 현황 및 기술 사례집,” 수도권매립지관리공사(2006).
2. 서동천, 윤수경, 김문정, 오일균, 권석구, 송수성, 천승규, “매립가스 중 전처리대상 유기규소화합물(실록산)의 평가,” 한국폐기물학회지, **24**(5), 391~399(2007).
3. Prabucki, M.-J., Doczyck, W., and Asmus, D., “Removal of organic silicon compounds from landfill and sewer gas,” in *Proceedings of Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, pp. 631~639(2001).
4. Wheless, E., and Pierce, J., “Siloxanes in landfill and digester gas update,” in *Proceedings of 27th Annual Landfill Gas Symposium of SWANA (Solid Waste Association of North America)*, San Antonio, US(2004).

5. Environmental Agency, “Guideline on gas treatment technologies for landfill gas engines,” Bristol, UK(2002).
6. Hagmann M., Hesse E., Hentschel P., and Bauer, T., “Purification of biogas - Removal of volatile silicones,” in *Proceedings of Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, pp. 641~644(2001).
7. Dewil, R. Appels, L., and Baeyens J., “Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes,” *Energy Conversion and Management*, **47**(13~14), 1711~1722(2006).
8. Schweigkofler, M., and Niessner R., “Removal of siloxanes in biogases,” *J. Hazard. Mater.*, **B83**(3), 183~196(2001).
9. 김종국, 최호석, 유인상, “점토광물을 이용한 매립지 가스중 실록산 흡착에 관한 연구,” *공업화학*, **17**(5), 465~470(2006).
10. Eklund, B., Anderson, E. P., Walker, B. L., and Burrows, D. B., “Characterization of landfill gas composition at the Fresh Kills municipal solid-waste landfill,” *Environ. Sci. Technol.*, **32**(15), 2233~2237(1998).
11. Bogner, J., Scheutz, C., Chanton, J., Blake, D., Morcet, M., Aran, C., and Kjeldsen, P., “Field measurement of speciated HAP (hazardous air pollutant) emissions from landfill cover soils,” in *Proceedings of 27th Annual Landfill Gas Symposium of SWANA (Solid Waste Association of North America)*, San Antonio, US(2004).
12. 강정식, 권영배, 강수호, “하수슬러지의 탄화처리 및 재활용 기술,” 2005 폐기물 관리 및 처리 기술 발표회 논문집, 수도권매립지관리공사, pp. 221~230(2005).
13. Schweigkofler, M., and Niessner, R., “Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/ASE analysis,” *Environ. Sci. Technol.*, **33**(20), 3680~3685(1999).
14. Tower, P., and Wetzel, J., “New landfill gas treatment technology dramatically lowers energy production costs,” in *Proceedings of 29th Annual Landfill Gas Symposium of SWANA (Solid Waste Association of North America)*, St. Petersburg, US(2006).
15. Sorge, G. W., Johnson, B. R., and Smith, D., “Low emission challenges on a landfill gas to energy application,” in *Proceedings of WASTECON 2003, 41st Annual Solid Waste Exposition of SWANA (Solid Waste Association of North America)*, St. Louis, US(2003).
16. Stachowitz, W. H., and Eorsi-Tota, G., “Landfill gas extraction

- systems and utilisation in Hungary Puzstazamor landfill site of FKF Zrt. Budapest,” in *Proceedings of Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy(2007).
17. Haggmann, M., Heimbrand, E., and Hentschel, P., “Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants,” in *Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, pp. 483~488(1999).
18. 신호철, 이윤기, 편준범, 박진원, “매립가스 연료화를 위한 미량 유해 VOCs에 대한 활성탄 제거특성연구,” *한국폐기물학회지*, **17**(3), 326~336(2000).
19. Tower P. M., and Wetzel J. V., “Reducing biogas power generation costs by removal of siloxanes,” in *Proceedings of 46th Annual Conference of New Zealand Water and Wastes Association*, Auckland, New Zealand(2004).