매립지 표면의 메탄 발산량 실측을 위한 플럭스 챔버의 방법론적 비교와 최적화

Comparison and Optimization of Flux Chamber Methods of Methane Emissions from Landfill Surface Area

정진희 · 강수지 · 임종명* · 이진홍[†]

Jin Hee Jeong · Su Ji Kang · Jong Myoung Lim* · Jin-Hong Lee[†]

충남대학교 환경공학과 · *한국원자력연구원

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

*Environmental Radioactivity Assessment Team, Korea Atomic Energy Research Institute

(Received April 28, 2016; Revised July 12, 2016; Accepted August 11, 2016)

Abstract : As one of the most cost-effective methods for surface emission measurements, flux chamber method has been used worldwide. It can be classified into two types: SFC (with slope method) and DFC (with steady-state method). SFC (static flux chamber) type needs only simple equipment and is easy to handle. However, the value of flux might vary with SFC method, because it assumes that the change of concentration in chamber is linear with time. Although more specific equipments are required for DFC (dynamic flux chamber) method, it can lead to a constant result without any ambiguity. We made a self-designed DFC using a small and compact kit, which recorded good sample homogeneity (RSD < 5%) and recovery (> 90%). Relative expanded measurement uncertainty of this improved DFC method was 7.37%, which mainly came from uncontrolled sweep air. The study shows that the improved DFC method can be used to collect highly reliable emission data from large landfill area.

Key Words : Flux Chamber, Landfill, Surface Emission, Methane, Measurement Uncertainty

요약 : 플럭스 챔버법은 비용효율적인 표면 발산량의 측정방법으로 다양한 연구 분야에 널리 이용되어 왔다. 플럭스 챔버법은 운용 방식에 따라 기울기 방식을 이용한 닫힌 챔버법(SFC)과 평형 농도 방식을 이용한 열린 챔버법(DFC)으로 분류할 수 있는데, SFC 방식은 장비가 간단하고 운용이 쉬운 반면, 직선성에 대한 불확실한 가정으로 인하여 플럭스 산정 값이 가변적인 단점이 있다. 한편, DFC 방식은 더 많은 특정 기기가 필요하지만, 어떤 애매모호함이 없이 일정한 값을 산정할 수 있다. 따라서 본 연구는 작고 조밀한 키트를 이용하여 DFC를 자체 제작하였다. 자체 제작한 DFC는 30분 이내에 평형상태에 도달하였고, 측정 초기의 불충분한 혼합을 제외하면 시료 균질도가 5% 미만이고, 회수율이 90% 이상으로 우수하였다. 이 개선된 DFC의 상대확장불확도는 7.37%로 평가되었는데, 이는 주로 통제되지 않은 유입가스에 기인한다. 연구 결과는 대규모 매립지에서 소형의 측정 키트를 이용한, 개선된 DFC 방식이 신뢰성이 높은 자료를 효과적으로 측정할 수 있음을 보여준다.

주제어 : 플럭스 챔버, 매립지, 표면 발산량, 메탄, 측정불확도

1. 서론

온실가스 저감기술 분야에서 폐기물의 에너지화 기술은 폐기물 처리와 신재생에너지의 확보는 물론, 바이오가스의 활용과 바이오매스의 탄소중립성 등으로 온실가스의 저감 효과까지 얻을 수 있다는 점에서 주목할 만하다.¹⁾ 일반적으로 폐기물 부문에서는 폐기물의 생물학적 처리와 매립 과정에서 상당한 양의 메탄이 발생하는데, 특히 고형 폐기물 매립지는 가장 큰 온실가스 배출원이다. 매립된 폐기물은 물리화학적 및 생물학적으로 매우 복잡한 변이 과정을 거치게 되며, 폐기물 중 생분해 가능한 유기물 성분이 혐기 반응을 통하여 가스 형태의 최종부산물물을 생성한다. 발생된 매립가스는 압력과 농도경사에 따라 이동하며 표면으로부터 대기 중으로 확산되는데, 이는 회수되지 않은 메탄 배출량의 상당 부분에 해당할 수 있다. 그러나 매립지 표면에서 배출되는 메탄은 광범위한 매립 면적을 통하여 장기간에 걸쳐 불규칙하게 발산되기 때문에 실측이 용이하지는 않다.²⁾

매립 표면으로부터 배출되는 가스상 유기화합물을 측정하는 방법은 크게, 1) 직접 측정(direct measurement), 2) 간접 측정(indirect measurement), 3) 이론적 모사(laboratory simulation)로 분류할 수 있다. 이 기법들은 측정의 정확도와 정밀도, 민감도, 적용성, 비용 효율성 등을 고려하여 선택적으로 이용할 수 있다.³⁾ 플럭스 챔버법(flux chamber method)은 대표적인 직접 측정법으로써, 오염된 토양이나 수표면으로부터 발산되는 가스의 배출량을 측정할 수 있는 기법으로, 본래 생물기원의 황화물 오염원으로부터의 SO₂를 정량하기 위하여 고안되었다. 이후로 N₂O와 VOCs (Volatile Organic Compounds) 배출량 산정에 적합하도록 개량되었으며, 악취 물질을 비롯하여 CO₂, CH₄, N₂O, NH₃의 실측뿐만 아니라, 휘발성 Hg의 측정에 이르기까지 다양한 면 오염원에서 배출되는 가스상 오염물질의 채취와 측정에 이용되고 있다.⁴⁻¹¹⁾ 플럭스 챔버법은 다양한 매립의 표면에 적용이 가능하고 다른 실측 기법에 비하여 측정 장비의 구조가 비교적 단순하여 제작과 운용이 편리하고 경제적이다. 또한 분자의 확산,

[†] Corresponding author E-mail: jinlee@cnu.ac.kr Tel: 042-823-7546 Fax: 042-822-5610

온도 및 상대습도의 영향 등을 고려하므로 시료 분석 결과의 정확도와 재현성이 좋을 때문에 검출한계가 낮으면서 정확도와 정밀도가 우수한 측정값을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 발산량이 과소평가되는 경향이 있고, 챔버 내에서 가스가 희석될 수 있는 단점이 있는데, 이는 챔버의 설계나 운용 조건을 최적화함으로써 극복할 수 있다.¹²⁾

매립지 표면으로 발산되는 메탄의 실측은 배출 기작의 가변성을 파악하기에 충분한 시간적, 공간적 광범위함을 소화할 수 있어야 하며, 측정 결과의 신뢰성이 보장되어야 한다. 따라서 본 연구는 기존의 측정기법이 갖는 실측 정확성을 유지하면서도 사용자 편의성을 제고할 수 있는 개선 방안을 모색하고자 하였다. 이에 폐기물 매립시설의 실제 표면에 적용 가능한 측정법으로써, 비용 효율적이고 정확한 측정 자료를 기대할 수 있는 플럭스 챔버법을 검토하였다. 그리고 미국 연방환경청(Environmental Protection Agency)³⁾의 설계 요건을 참조하여 플럭스 챔버를 자체 제작하였고, 이론적 모의평가와 다각적인 실험적 성능평가를 통하여 서로 다른 운용 방식에 따른 결과를 비교 검토하였다. 또한 이동편의성을 향상시키고자 장비를 간소화하고 운용 인자를 최적화하는 한편, 개선된 플럭스 챔버법의 측정불확도를 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 플럭스 챔버법

플럭스 챔버법은 기본적으로 연구자에 의해 구획된 공간(챔버 내부 체적)에 매질의 표면을 통해 배출되는 가스를 측정시키는 방법으로, 초기에는 표면 발산 기작이 활발하게 이루어지다가, 시간이 경과함에 따라 챔버 내부 농도가 상승하게 되고 상대적으로 표면 발산 기작은 점차 제한되면서 종결에는 내부 농도가 평형상태에 도달하게 된다. 따라서 플럭스(flux) 산정 방식은 시간에 따른 챔버 내부의 농도변화율(dC/dt)을 이용하는 기울기 방식(slope method)과, 챔버 내부 농도가 평형상태에 도달한 이후의 농도 값으로 계산하는 평형농도 방식(steady-state method)을 적용할 수 있다. 또한, 플럭스 챔버법은 운용 방식에 따라 닫힌 챔버법(static flux chamber, closed flux chamber)과 열린 챔버법(dynamic flux chamber, flow-through flux chamber)으로 구분된다. 본 연구에서는 기울기 방식을 이용하는 닫힌 플럭스 챔버법(SFC)과 평형농도 방식을 이용하는 열린 플럭스 챔버법(DFC)을 비교하였다.

SFC는 시간에 따른 농도변화율을 구하기 위하여 챔버의 초기 상태(C_0) 및 포화 상태(C_s)를 예측하여 최소 2회 이상의 시료 채취가 필요하다. 이 방법은 플럭스 챔버의 기밀성과 내부 가스의 균질도가 중요한 인자로 작용하며 특히, 플럭스 챔버 이외의 부가적인 장비가 필요하지 않아 매우 간편하다는 점에서 유리하다. 반면, DFC는 챔버 내에 통제된 유입가스(sweep gas)를 일정한 유속으로 흘려주고, 챔버 체

적을 초과하는 가스가 유출구를 통하여 배기되도록 장비를 구성한다. 유입가스는 측정 대상물질의 농도에 영향을 주지 않아야 하므로 고순도 공기나 He, N₂, Ar 등과 같은 비반응성 또는 불활성 가스를 주로 사용한다. DFC 내부 가스는 유입유량과 챔버 체적의 영향을 받고, 내부 농도가 일정한 수준으로 수렴한 이후에 시료를 채취하여 분석한 농도(C_s)와 제반 실험 조건을 이용하여 flux(F)를 산정하는 방식을 취한다.

$$F = \frac{dC}{dt} \times \frac{V}{A} \times \frac{273}{273+T} \times \frac{P}{1013} \text{ for SFC} \quad (1)$$

$$F = \frac{C_{st} \times Q_s}{A} \times \frac{273}{273+T} \times \frac{P}{1013} \text{ for DFCx} \quad (2)$$

여기서,

dC/dt : 시간 경과에 따른 챔버 내부 농도변화율, $\mu\text{mol/mol.min}$

C_{st} : 챔버 내부 가스의 평형상태 도달 농도, $\mu\text{mol/mol}$

Q_s : 유입가스 유속, L/min

V : 챔버의 체적, m^3

A : 챔버의 단면적, m^2

T : 챔버 내부의 온도, $^{\circ}\text{C}$

P : 챔버 내부의 가스압력, mbar

2.2. 플럭스 챔버 설계 및 제작

플럭스 챔버는 광범위한 오염원의 실제 표면으로부터 배출되는 다양한 가스상 오염물질의 플럭스 실측에 널리 사용되고, 환경기초시설 중에서는 특히 매립지의 매립가스 배출량 산정에 국내외적으로 이용되어 왔다.¹³⁻¹⁷⁾ 본 연구에서는 Klenbusch³⁾가 제안한 설계 요건을 참고하여 자체 제작하였다. 플럭스 챔버는 측정대상 물질과 반응성이 없는 재질로 구성하여, 스테인리스 강 재질의 원기둥(cylindrical) 형태와 아크릴 재질의 반구형(spherical) 형태가 결합된 구조로, 직경은 400 mm, 높이를 350 mm(내부 체적 31.9 L)로 제작하였다. 반구형의 상단에는 다음의 몇 가지 장치를 추가하였다. 플럭스 챔버는 표면 발산 가스가 축적됨에 따라 내부 압력이 상승하게 되고 특히, 유입가스를 내부에 흘려주는 DFC 방식을 취할 경우 총 체적을 초과하는 가스가 배기되어야 한다. 플럭스 챔버의 내부 압력과 대기압의 차는 표면발산 기작의 변화를 야기하여 플럭스 측정에도 영향을 미치기 때문에 차압이 생기지 않도록 장치하여야 한다. 따라서 압력 조절부(pressure release vent hall)를 설치하여 내부 압력이 대기압 수준으로 유지되도록 하였다. 그리고 챔버 내부에서 가스가 균질하게 완전 혼합되도록 fan motor ($v=20 \text{ rpm}$)를 설치하였다(Fig. 1). 또한, 플럭스 챔버가 직사광선에 직접 노출되면 실측 중 챔버 내부 온도가 급격히 증가하여 측정에 영향을 미치므로 반구형 내부에 적외선 차단 필름

Fig. 1. Schematic diagram of dynamic flux chamber in this study.

을 부착하였으며, 온도 변화를 측정할 수 있도록 전자식 온도 센서를 장착하였다. 그리고 3개의 유출구(sampling port)와 유입가스 주입구(sweep gas injection port)를 내고 swagelok fitting과 teflon tube를 연결하여 시료 손실을 최소화하였다.

한편, 플렉스 챔버는 발산량을 실측하기 위하여 챔버를 측정 지점에 삽입하므로 필연적으로 표면 상태를 변화시키고, 이는 배출량 측정에도 영향을 미치게 된다. 따라서 정확한 실측을 위하여 측정 개시 이전에 표면 상태를 안정화할 필요가 있다.¹⁸⁾ 이를 위하여 별도의 하부틀을 제작하고 표면에 15 cm 이상 삽입하여 일정 시간동안 방치함으로써 표면 안정화를 꾀하였다. 그리고 챔버와의 결합부에서 시료가 손실되지 않도록 고무 재질의 o-ring을 장착하여 기밀성을 기하였다.

2.3. 분석 정도관리

2.3.1. 가스 채취용 주사기를 이용한 시료 채취

플렉스 챔버 내부 시료의 균질도는 성능시험의 주요 인자 중 하나로, 제작된 플렉스 챔버 상부에 설치한 3개의 유출구에서 동시에 시료를 채취하여 분석한 값을 비교함으로써 평가할 수 있다. 시료 채취는 가스상 시료 손실을 최소화할 수 있는 주사기(gas tight syringe)를 이용하여 실시하였으며, 균질도 시험에 앞서 가스 채취용 주사기의 시간 경과에 따른 시료 손실 및 재현성 시험을 선행함으로써 분석상의 오차를 줄이고자 하였다. 분석에 사용된 표준가스는 한국표준과학연구원에서 중량법으로 제조한 인증표준물질(certified reference material)을 희석하여 제조하였다. 사용한 3개의 주사기는 모두 동일한 모델(Hamilton, USA)로, 메탄 표준가스 1.438 %mol/mol을 취하여 반복 분석함으로써 분석 정밀도를 확인하였고, 주사기에 가스를 채취하여 10분간 방치한 후 분석하는 과정을 3회 반복하였다. 그 결과, 동일한 주사기로 3회 채취하여 분석한 실험값의 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 0.1~0.4%로 매우 정밀한 값을 보였고, 3개 주사기 간의 분석 값 역시 1% 미만의 RSD를 갖는 것으로 나타났다. 그리고 시료 채취 직후 즉시 분

석한 값과 주사기에 10분간 정체시킨 후 분석한 값은 약 3% 미만의 편차를 보이고 있어, 시간 경과에 따른 시료 손실분과 그에 따른 오차는 무시할 만한 수준이었다.

2.3.2. 가스 크로마토그래피법(Gas chromatography)

메탄 농도는 한국표준과학연구원의 GC-FID (6890 series, Agilent, USA)를 이용하여 정량하였고, 분석조건은 Table 1과 같다. 그리고 정도관리를 위하여 다음과 같은 QA/QC 프로그램(정확도, 정밀도, 직선성, 반복성, 검출한계, 재현성)을 적용하였다. 기기의 직선성은 저농도의 표준가스와 고농도의 표준가스를 교차 분석하여 기기를 교정한 후 중간농도의 표준가스를 측정하여 얻은 측정값과 표준가스의 인증값(certified value)의 차를 계산하여 평가하였다. 반복성은 분석조건에서 동일한 농도의 표준가스를 반복 주입하여 수회 측정하고 반응 값의 평균과 표준편차를 이용하여 평가하였다. 기기의 재현성은 2개의 표준가스(또는 1개의 표준가스와 안정성이 확인된 1개의 시료용 가스)를 사용하였고, 1일 이상의 간격으로 4회 이상 분석하여 얻은 측정 농도들의 평균값 및 표준편차를 계산하여 평가하였다. 모든 시료는 한 점 교정법을 이용하여 분석함으로써 농도 범위에 따른 분석 오차를 최소화하였다.

GC-FID의 메탄 분석 정밀도 평가를 위하여 실제 시료의 전체 농도 범위를 예측하여 5종의 표준가스를 선택하였고, 각각의 표준가스를 3회 반복 분석하였다. 그 결과, 99.996

Table 1. Analytical condition of gas chromatography for methane

Conditions	
Instruments	GC-FID : 6890 Series (Agilent) Gas-tight syringe : Hamilton
Column	80/100 Alumina F1 6 ft × 2 mm, stainless steels
Oven	40 °C (3 min)
Temperature	Injector 100 °C Detector 250 °C
Total flow	20.9 mL/min
Carrier gas	Helium Gas (99.99%) 20 mL/min
Sample volume	0.2 mL

Table 2. The result of analytical precision test of gas chromatography

Cylinder No.	Standard CH ₄ gas	Experimental value (peak area)				RSD (%)
		1	2	3	Average	
017012	2.11 (μmol/mol)	18.5	18.1	18.2	18.3	1.1
016086	99.996 (μmol/mol)	253.9	253.8	257.2	255.0	0.8
ES1299	202.7 (μmol/mol)	235.4	234.1	234.2	234.6	0.3
YA0427	1.244 (%mol/mol)	13208.9	13425.6	13215.6	13283.4	0.9
YA2070	49.913 (%mol/mol)	38156.3	38256.1	38642.3	38351.6	0.7

$\mu\text{mol/mol}$ 과 $202.7 \mu\text{mol/mol}$ 의 범위에서 분석 값의 RSD가 각각 0.8%와 0.3%이었다(Table 2). 그리고 $2.11 \mu\text{mol/mol}$ 과 $99.996 \mu\text{mol/mol}$ 수준의 메탄에 대하여 회귀 분석한 결과, 결정계수(R^2)는 0.99998로 직선성을 확인할 수 있었다. 또한, 재현성 실험으로써 $503.53 \mu\text{mol/mol}$ 의 표준가스를 3회/일 간격으로 4일간 반복한 결과, 각각의 RSD는 모두 1% 미만이었으며 측정 감도의 표준편차는 0.05%로 나타나, 전체적인 분석 신뢰도가 상당히 우수한 것으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SFC 방식의 이론적 모의평가

플렉스 챔버를 하나의 CSTR (continuously stirred tank reactor)로 보고 챔버의 체적을 초과하는 가스가 압력 조절 장치를 통하여 전량 유출된다면, 챔버 내부의 가스농도의 변화는 수식적으로 계산할 수 있다.

$$t=0 \Rightarrow C=C_0 \quad (3)$$

$$t=1 \Rightarrow C_1 = \frac{(C_{in} \times v_{in}) + (V_{chamber} - V_{out}) \times C_0}{V_{chamber}} \quad (4)$$

$$t=2 \Rightarrow C_2 = \frac{(C_{in} \times v_{in}) + (V_{chamber} - V_{out}) \times C_1}{V_{chamber}} \quad (5)$$

...

$$t=n \Rightarrow C_n = \frac{(C_{in} \times v_{in}) + (V_{chamber} - V_{out}) \times C_{n-1}}{V_{chamber}} \quad (6)$$

여기서,

C_0 : $t=0$ 에서의 챔버 내부 농도, $\mu\text{mol/mol}$

C_t : t 시간에서의 챔버 내부 농도, $\mu\text{mol/mol}$

C_{in} : 챔버 내부로 유입되는 가스의 농도, $\mu\text{mol/mol}$

v_{in} : 챔버 내부로 유입되는 가스의 유속, L/min

$V_{chamber}$: 챔버의 체적, m^3

V_{out} : 챔버 체적을 초과하여 배기되는 가스의 체적, m^3

본 연구에서 설계한 플렉스 챔버에 메탄 1.244 %mol/mol의 표준가스를 4 L/min의 유속으로 일정하게 주입하였다고 가정하고, 상단의 수식 (6)에 입력량을 넣어 챔버 내부 농도를 계산하였다. 기밀성이 확보되었다고 가정하면 측정 초기에 챔버 내부의 가스농도가 급격히 증가하다가 약 20분 내에 주입한 농도의 90% 수준에 도달하고, 60분 후 표준가스 농도의 100%로 수렴된다(Fig. 2(a)). SFC 방식의 경우, 플렉스 산정 결과는 시간에 따른 농도변화율(dC/dt)을 계산하는 시간의 구간에 따라 달라진다. 이는 SFC 방식이 짧은 측정기간 동안의 챔버 내 농도 변화가 직선성을 유지하고 있다는 가정 하에 플렉스를 산정하기 때문이다. 그러나 모

(a) Change of methane concentration in the chamber with time

(b) Changing rate of methane concentration in the chamber with time (black dot) and recovery of methane flux (histogram)

Fig. 2. The result of theoretical simulation using static flux chamber.

의평가 결과, 시간이 경과함에 따라 dC/dt 값이 작아지면서 이론적 플렉스 대비 실험적 플렉스 또한 지속적으로 급격히 감소하였다(Fig 2(b)). 즉, 실측 직후($t_0=0$, $t_1=1 \text{ min}$) 농도로 계산한 dC/dt 를 이용해야만 이론적 플렉스의 100%를 회수할 수 있고, 10분이 경과한 후 얻을 수 있는 실험적 플렉스는 이론치의 약 60% 수준에 불과하였다. Kim 등¹⁶⁾은 서로 다른 시간 구간의 농도변화율에 따라 배출량 산정 값이 27% 정도 과소평가될 우려가 있으며, 측정 초기의 선형적인 농도변화율을 배출량 산정에 적용하는 것이 가장 보수적임을 보고하였다. 그러나 실측 개시 직후의 내부 농도는 상대적으로 매우 낮은 수준이고, 챔버 내부 가스의 혼합이 불충분하므로 시료 균질도에 유의하여야 한다. 따라서 SFC 방식으로 플렉스를 산정할 경우, 실시간 측정 장비를 이용하여 농도변화 추이를 관측하고 측정 가능한 한 실측 초기의 dC/dt 값을 이용하는 것이 바람직하다.

3.2. DFC 방식의 실험적 성능평가

DFC 방식은 부가적인 장비가 더 필요하지만, 1회의 시료 채취만으로도 플렉스 산정이 가능하고, 수렴된 농도 값을 이용하기 때문에 플렉스 산정 결과가 가변적이지 않다. DFC의 성능평가를 위하여 챔버가 평형상태에 도달하는 최적의 시간을 파악하고, 챔버의 표면 발산량의 회수율 및 시료의

균질도에 대하여 실험실 규모의 모의실험(lab-scale test) 및 현장적용 실험(field test)을 수행하였다. 실험실 규모의 모의실험에서 매질은 glass bead (ϕ 2 mm)로, 표면으로부터 발산되는 가스는 소량의 메탄 표준가스로 대체하고, 유입가스는 고순도 공기를 5 L/min으로 주입하되, 가스 유속은 MFC (SLA5800 series, Brooks, USA)로 제어함으로써 유속 변동에 따른 오차를 배제하였다. 그리고 사전에 bubble meter (mini-BUCK Calibrator M-5, USA)를 이용하여 DFC로 유입 및 유출되는 유량을 점검함으로써 통제된 유출구 이외의 부분에서 시료의 누출이 없음을 확인하였다. 현장적용 실험은 실제 매립지 표면으로부터 배출되는 메탄을 챔버에 축적하고자 대전광역시 금고동에 위치한 위생매립지에서 매립 및 임시 복토작업을 마친 매립완료 구역의 실제 표면에서 실시하였다. 유입가스 유속 등의 운용 조건은 모의실험과 동일하였고, 메탄 발생 기작의 영향인자인 온도 변화를 최소화할 수 있도록 10~18시 사이의 시간대에 강수 사례를 피하여 수행하였다.

일반적으로 DFC 내부 농도가 평형상태에 도달하는 이론적인 시간은 유입가스 체류시간의 4배(4τ)인데²⁾ 본 연구를 위해 자체 제작한 DFC의 이론적 평형도달 시간은 약 26분이며, 모의실험 및 현장적용 실험 결과 역시 30분 후 내부 농도가 평형상태를 유지하였다 (Fig. 3(a)). 한편, DFC 내부

농도는 실측 지점에서의 외부공기의 영향을 받게 되는데, 설치 과정에서 고농도 외부공기가 챔버 내로 유입될 경우 농도변화 곡선은 시간이 경과함에 따라 점차 감소하는 형태로 나타날 수 있다(Fig. 3(b)). 매립된 폐기물이 혐기적으로 분해되면서 생성된 매립가스는 회수설비에 집약되고, 일부 고농도 매립가스가 배제공을 통해 누출되면 인근의 외부공기 중 메탄 농도가 상승하게 되며, 측정에 미치는 영향 또한 커지기 때문에 실측 지점선정 시 이와 같은 외부조건을 고려하여야 한다.

회수율은 DFC의 실측 농도로 산정한 실험적 플렉스와 표준가스 주입 조건으로 계산 가능한 이론적 플렉스를 비교하여 평가하였다. 서로 다른 표면발산 기작을 모의하기 위하여 메탄 1984.9 $\mu\text{mol/mol}$ 의 표준가스를 100 mL/min, 250 mL/min, 500 mL/min의 유속으로 주입하였다. 그 결과, 각 유속 조건에서 95.0%, 93.8%, 95.6%의 회수율을 보였다. 시료 균질도 평가는 3개의 유출구에서 동시에 시료를 채취하고 GC-FID로 분석하여 수행하였는데, 5분 간격으로 총 45분간 실시하였다. 측정 초반에는 불충분한 혼합으로 3개 시료 간 분석 값의 RSD가 20% 수준(모의실험 결과: 18.0%, 현장적용 실험 결과: 24.9%)으로 매우 크지만, 점차 감소하여 30분 이후에는 5% 미만의 우수한 균질도를 보였다. 따라서 본 연구에서 자체 제작한 DFC는 다양한 조건에서 모두 90% 이상의 회수율을 가지고 균질한 시료 확보가 가능하므로 측정 신뢰성이 우수한 것으로 평가되었다.

3.3. DFC의 운용 인자 개선

DFC 방식은 유입가스 등의 추가 장치가 필요하기 때문에 전기 사용이 필수적이고 SFC에 비하면 장비 구성이 복잡하다. 매립지와 같이 광범위한 지역을 대상으로 하는 경우 전력 공급이 어려울 뿐만 아니라, 부가장비(유입가스 실린더, 전기설비, 가스 펌프, 레귤레이터, 시료채취 및 보관 장비 등) 일체를 이동해야 하므로 운용상의 어려움을 겪는다. 또한 표면 상태 변화를 최소화하려면 표면 매질에 하부틀을 미리 삽입해 두어야 하는데, 측정 지점이 많고 측정 범위가 넓을수록 이에 수반되는 인력 소모도 상당하다. 따라서 본 연구에서는 광범위한 지점에 대한 적용성과 측정의 이동 편의성을 도모하기 위하여 다음의 5가지 측면에서 DFC 운용인자를 개선하였다.

우선 플렉스 챔버 하부에 하중으로 압착되는 보형물을 추가하였다. 이로써 하부틀을 사전에 삽입하는 과정을 생략할 수 있고, 표면 상태 변화를 최소화하면서도 기밀성을 확보할 수 있었다. 그리고 유입 및 유출가스 펌프 등에 사용하는 전력은 AC 전원에서 DC 충전지로 공급 방식을 변경하여 전기배선의 필요성을 배제하였다. 유입가스는 기존의 고순도 공기를 매립지 외부공기로 대체할 경우 가스 실린더와 주입 펌프, 레귤레이터와 같은 부가장비를 생략할 수 있다. 단, 전 지구적 메탄의 배경농도(global atmospheric background level)는 1.8 ppm 수준으로 보고되고 있고, 매립지 상공의 메탄 농도는 대기 배경농도보다 현저히 높을 수 있

(a) Case 1: typical ambient concentration levels

(b) Case 2 : high ambient concentration levels affected by nearby gas-well

Fig. 3. Change of methane concentration with time in dynamic flux chamber at a landfill area.

Fig. 4. Ambient CH₄ concentrations as a background level at a landfill area.

다.^{14,19)} 이를 감안하여 Phillips 등²⁰⁾은 도로변 30 cm 높이에서의 메탄 농도를 측정하여 2.5 ppm을 초과하는 경우 일련의 메탄 누출(leak)이 있다고 판단하였다. 따라서 외부공기 중 메탄 농도를 파악하기 위한 사전조사로써 매립지 전 지역을 15개 구간으로 구획하고 표면 발산과 기상조건 등의 영향을 최소화하기 위하여 지상 2 m의 외부공기를 취하였다. 휴대형 NDIR 방식의 실시간 장비(Inspectra®Laser portable, Gazomat™, France)를 이용하여 연속적으로 메탄 농도를 측정하였다. 그 결과, 외부공기 중 농도는 변동 폭이 매우 크지만 평균은 4.6 ± 4.1 ppm (0.8~33.0 ppm) 수준이었고(Fig. 4), 특정 지점에서 운용한 플릭스 챔버 내부의 평형농도(#1: 130.0 ppm, #2: 172.0 ppm)와 비교하였을 때 외부공기 농도(#1: 3.4 ppm, #2: 3.2 ppm)는 챔버 내부 평형농도의 3% 미만으로 나타나 표면발산 플릭스 측정에 미치는 영향은 무시할 만한 수준이었다. 원칙적으로 플릭스 챔버법은 외부공기 중

배경농도의 영향을 받지 않아야 하며, 배경농도가 표면발산 가스의 예상농도의 10%를 초과하는 경우 측정을 중지하여야 한다.³⁾ 즉, 외부공기가 고농도인 지점의 표면에서는 외부공기를 유입가스로 활용하면 결과의 신뢰성이 낮아지며, 이러한 경우 고순도 공기와 같은 통제된 유입가스를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 본 연구에서는 가스 펌프와 유속제어 장치 및 충전지를 포함하는 측정 키트를 제작하였고, 전면에 컨트롤러를 배치하여 간편하게 조작하도록 설계하였다. 마지막으로 시료채취와 이동 및 보관 과정을 없애고 DFC 내부 농도를 실시간 측정 및 저장하였다.

3.4 개선된 DFC 방식의 측정 불확도 평가

본 연구에서는 Crystal ball (ver. 11.0)을 이용하여 정의된 확률분포에 따라 반복적으로 추출된 난수들을 모델식에 적용하였으며, 100,000회 반복계산을 수행하였다. DFC를 이용한 메탄 플릭스 산정의 확장불확도는 2.5th percentile과 97.5th percentile 값의 차를 이용하여 95% 신뢰수준으로 구하였다. 개선된 DFC 방식을 이용하여 측정한 표면 메탄 플릭스는 $14.6 \text{ mg/m}^2\cdot\text{min}$ 이고, 확장불확도는 $1.08 \text{ mg/m}^2\cdot\text{min}$ 이며, 상대확장불확도는 7.37%로 평가되었다(Table 3). 민감도 분석 결과, 유입가스로 활용한 외부공기의 농도 변화가 76.3%로 가장 크고, 평형상태에서의 챔버 내 시료 농도의 균질도가 11.4%, 회수율에 의한 불확도가 7.4%로 나타나 이 3가지 인자에서 기인하는 불확도의 합이 전체 불확도의 95.1%를 차지하였다. 그 외 요인들의 불확도는 순차적으로 메탄 분석의 기기 반복성이 3.3%, 챔버 내부 농도가 0.6%, 유입가스 주입 유속 변화가 0.3%로 평가되었다. 즉, 유입가스로 이용하는 외부공기 중 메탄 농도가 불확도를 크게 하는 요인으로 작용하지만, 측정의 편의성이 향상된다는 이점을 고려할 때 개선된 DFC 방식의 측정불확도는 수용 가능한 수준인 것으로 판단된다.

Table 3. The results of measurement uncertainty test for improved DFC method

Uncertainty component symbol	Uncertainty component identification	Unit	Expansion model					
			Value	Type	Standard uncertainty	DF	Dist.	RSU (%)
C	CH ₄ concentration in chamber	μmol/mol	C = C ₀ × f _{Linearity} × f _{Repeatability} × f _{Ambient conc.}					
C ₀	CH ₄ concentration in chamber	μmol/mol	532.8	A	1.84	9	N	0.35
f _{Linearity}	Linearity of CH ₄ analyzer	-	1.0000	B	3.7 × 10 ⁻⁵	50	N	0.004
f _{Repeatability}	Repeatability of CH ₄ analyzer	-	1.0000	B	7.9 × 10 ⁻³	50	N	0.79
f _{Ambientconc.}	Variation of CH ₄ concentration in ambient air	μmol/mol	1.0000	A	5.98 × 10 ⁻²	3887	R	5.98
Q	Flow rate of sweep gas	L/min	5.0000	B	2.31 × 10 ⁻²	50	R	2.31
A	Chamber area	m ²	0.1256	A	7.25 × 10 ⁻⁴	50	R	0.07
f _{Recovery}	Recovery rate	-	0.9430	A	1.10 × 10 ⁻²	10	N	1.17
f _{Homogeneity}	Homogeneity of C0 in chamber	-	1.0000	A	2.37 × 10 ⁻²	10	R	2.37
T	Temperature in the chamber	°C	27.5	B	1.59 × 10 ⁻¹	50	R	0.58
F _{conversion}	Conversion factor (=16/22.4)	-	0.7143	generally negligible				
Flux	CH ₄ emission flux	mg/m ² min	14.6					

4. 결론

본 연구에서는 표면으로부터 발산되는 메탄 플렉스를 실측할 수 있는 여러 기법 중에서 플렉스 챔버법을 검토하였고, 기울기 방식을 이용하는 닫힌 플렉스 챔버법(SFC)과 평형농도 방식을 이용하는 열린 플렉스 챔버법(DFC)의 두 가지 방식을 비교하였고, 기존 문헌을 참고하여 플렉스 챔버를 설계하고 자체 제작하였다. 그리고 두 방식에 대하여 이론적 모의평가 및 실험적 성능평가를 수행하였다. SFC는 장비와 운용이 간편하여 접근성이 좋지만, 시간에 따라 농도 변화율(dC/dt)이 변하기 때문에 플렉스 산정 값이 가변적이며 최적화에 어려움이 있다. 즉, 이론적 플렉스에 근접한 결과를 얻기 위해서는 가능한 한 측정 초반의 dC/dt 를 이용하여야만 하나, 실측 초기에는 챔버 내부의 시료 불균질성이크기 때문에 측정의 정확성을 향상시키려면 상당한 노력을 요한다. 반면, DFC는 장치구성이 SFC보다 상대적으로 복잡하나, 일관성 있는 플렉스 계산 결과를 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 DFC에 대해 아래와 같은 운용인자를 개선하였고, 본 연구의 개선된 측정방식이 갖는 측정불확도를 평가함으로써 시간적, 공간적인 실측 한계를 극복하였다.

- 1) 하중에 의하여 압착되는 보형물을 대어 DFC를 표면에 삽입하지 않고도 기밀성 확보,
- 2) 측정에 필요한 전기 장치를 DC 충전지 방식으로 전환,
- 3) 배경농도의 외부공기를 유입가스로 활용하여 측정 장비 간소화,
- 4) 가스 펌프와 유속조절 장치 및 충전지 등 일련의 장비를 포함하는 측정 키트 제작,
- 5) 실시간 분석장비를 이용하여 시료 채취 및 보관 생략

본 연구를 통하여 개선된 DFC 방식의 측정불확도는 유입가스로 활용한 외부공기 중 메탄 농도가 불확도를 크게 하는 요인으로 작용하였으나, 측정과 이동편의성이 상당히 향상된다는 이점을 고려하면 개선된 DFC 방식의 상대확장 불확도(7.37%)는 수용 가능한 수준인 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 대전녹색환경지원센터의 2009년도 연구개발사업의 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Dong, J. I., "Waste eco-energy and GHGs reduction technologies in the era of climate change," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(12), 1203~1206(2008).
2. IPCC, "2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories," Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H. S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan(2006).
3. Klenbusch, M. R., "Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission-isolation flux chamber: user's guide," No. PB-86-223161/XAB. Radian Corp., Austin, TX(1986).
4. Morris, S. G., Kimber, S. W. L., Grace, P. and Van Zwieten, L., "Improving the statistical preparation for measuring soil N_2O flux by closed chamber," *Sci. Total Environ.*, **465**, 166~172(2013).
5. Parker, D., Ham, J., Woodbury, B., Cai, L., Spiehs, M., Rhoades, M., Trabue, S., Casey, K., Todd, R., and Cole, A., "Standardization of flux chamber and wind tunnel flux measurements for quantifying volatile organic compound and ammonia emissions from area sources at animal feeding operations," *Atmos. Environ.*, **66**, 72~83(2013).
6. Kim, D. S. and Na, U. S., "Soil emission measurements of N_2O , CH_4 and CO_2 from intensively managed upland cabbage field," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **27**(3), 313~325(2011).
7. Waite, D. T., Cabalo, E., Chau, D. and Sproull, J. F., "A comparison of flux chambers and ambient air sampling to measure γ -hexachlorocyclohexane volatilisation from canola (*Brassica napus*) fields," *Chemosphere*, **68**(6), 1074~1081(2007).
8. Kim, D. S., "Sensitivity study of the flow - through dynamic flux chamber technique for the soil NO emissions," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **21**(E3), 75~85(2005).
9. Leyris, C., Guillot, J. M., Fanlo, J. L. and Pourtier, L., "Comparison and development of dynamic flux chambers to determine odorous compound emission rates from area sources," *Chemosphere*, **59**(3), 415~421(2005).
10. Christensen, S., Ambus, P., Arah, J. R. M., Clayton, H., Galle, B., Griffith, D. W. T., Hargreaves, K. J., Klenzedtsson, L., Lind, A. M., Maag, M., Scott, A., Skiba, U., Smith, K. A., Welling, M. and Wienhold, F. G., "Nitrous oxide emission from an agricultural field: Comparison between measurements by flux chamber and micrometeorological techniques," *Atmos. Environ.*, **30**(24), 4183~4190(1996).
11. Kim, K. H. and Lindberg, S. E., "Design and initial tests of a dynamic enclosure chamber for measurements of vapor-phase mercury fluxes over soils," *Water, Air and Soil Pollut.*, **80**(1), 1059~1068(1995).
12. Cooper, C. D., Reinhart, D., Rash, F., Seligman, D. and Keely, D., "Landfill gas emissions," Florida center for solid and hazardous waste management, US EPA(1992).
13. Gallego, E., Perales, J. F., Roca, F. J. and Guardino, X., "Surface emission determination of volatile organic compounds (VOC) from a closed industrial waste landfill using a self-designed static flux chamber," *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 587~599(2014).
14. Spokas, K., Bogner, J., Chanton, J. P., Morcet, M., Aran, C., Graff, C., Moreau-Le Golvan, Y. and Hebe, I., "Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency

- of capture by gas collection systems?," *Waste Manage.*, **26** (5), 516~525(2006).
15. Park, J. W. and Shin, H. C., "Surface emission of landfill gas from solid waste landfill," *Atmos. Environ.*, **35**(20), 3445~3451(2001).
16. Kim, D. S., Jang, Y. K. and Jeon, E. C., "Surface flux measurements of methane from landfills by closed chamber technique and its validation," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **16**(5), 499~509(2000).
17. Mosher, B. W., Czepiel, P. M., Harriss, R. C., Shorter, J. H., Kolb, C. E., McManus, J. B., Allwine, E. and Lamb, B. K. "Methane emissions at nine landfill sites in the northeastern United States," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(12), 2088~2094(1999).
18. Kim, D. S. and Kim, S. Y., "N₂O and CH₄ Emission from upland forest soils using chamber methods," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **29**(6), 789~800(2013).
19. IPCC, "Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)], IPCC, Geneva, Switzerland(2014).
20. Phillips, N. G., Ackley, R., Crosson, E. R., Down, A., Huttyra, L. R., Brondfield, M., Karr, J. D., Zhao, K. and Jackson, R. B., "Mapping urban pipeline leaks: methane leaks across Boston," *Environ. pollut.*, **173**, 1~4(2013).