creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

박사학위논문

연소시설의 온실가스 최적 시료채취 및 분석 설계 연구

Optimal sampling methodology for the analysis of greenhouse gases from combustion facilities

2016년 2월

세종대학교 대학원
지구환경과학과
홍 윤 정

연소시설의 온실가스 최적 시료채취 및 분석 설계 연구

Optimal sampling methodology for the analysis of greenhouse gases from combustion facilities

지도교수 전 의 찬

이 논문을 이학 박사학위논문으로 제출함

2016년 2월

세종대학교 대학원
지구환경과학과
홍 윤 정

홍윤정의 박사학위논문을 인준함

2016년 2월

심사위원장 김 찬 규 (인)

심 사 위 원 권 일 한 (인)

심 사 위 원 이 승 희 (인)

심 사 위 원 차 재 형 (인)

심 사 위 원 전 의 찬 (인)

국문초록

온실가스 배출량은 배출원의 배출농도를 사용하여 산출하는 만큼, 정확한 배출량 산정을 위해서는 현 발생원들의 농도를 정확히 파악하는 것이 중요하다. 우리나라의 경우, 대기오염물질로 분리되지 않은 CH_4와 N_2O 대한 연구는 아직 그 양과 질이 상대적으로 적은 상황이며, 적정 시료채취 수에 관한연구는 아직까지 부족하다. 본 연구에서는 신뢰도 높은 CH_4와 N_2O 농도를 산출하기 위한 기초적인 시료채취방법, 시료보관 시간, 시료채취 수를 결정하여 추후 연구에 활용할 수 있도록 하였다.

일반적으로 연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O 농도는 ppm 단위로 알려져 있다. 따라서 대부분의 경우, 시료를 포집용 bag에 채취하고 운반하여 실험실에서 정밀분석하게 된다. 이러한 점을 감안하여 본 연구에서는 시료채취를 위한 사전연구로 시료를 포집용 bag에 보관할 경우, 어느 시점까지 보관이 가능한 지를 확인하고자 하였다. 채취시료의 보관시간과 관련한 실험은 먼저, 현장시료를 모사한 모사가스를 이용하여 실시하였다. 현장시료를 모사하기 위한 모사가스 시료는 CO_2, CH_4와 N_2O가 각각 20%, 10ppm, 10ppm로 들어있는 Primary STD (RIGAS, KOREA)와 99.999 % N_2를 사용하여 제조한 작업용 표준가스로 Tedlar bag의 안정성을 평가였다. 작업용 표준가스는 CH_4를 기준으로 Tedlar bag에 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm의 농도로 제조하였으며, 이를 모사가스로 명명하여 실험을 진행하였다. 그 결과 모사가스를 이용한 실험결과는 CH_4는 실험을 진행한 최대시간인 240 hr 까지, N_2O는 저농도인 1 ppm을 기준으로 144 hr 까지 안전한 것으로 확인하였다. 모사가스의 경우, N_2, CO_2, CH_4, N_2O만 함유하고 있는 시료가 사용 되었으나, 연소시설의 배출가스를 포집 해온 현장시료의 경우 이러한 성분이

외에 NOx, SOx, VOCs 등을 포함한 물질들이 함께 존재하는 것으로 알려져 있다. 현장시료의 경우, 이러한 반응성이 큰 물질들이 함께 존재하여 서로 영향을 미칠 가능성이 있다. 따라서 본 연구에서는 유연탄연소시설, LNG연소시설의 현장시료 1개씩을 확보하여 시간(24 hr, 96 hr, 144 hr, 192 hr)에 따라 CH_4와 N_2O의 농도가 변화하는지 확인하였다. 현장시료의 경우, 채취한 당일 분석이 불가능하여 시료 채취 시점으로부터 24 hr 후에 실험을 시작하여 분석하였다. 그 결과, CH_4의 경우는 현장시료로 분석한 결과도 모사가스의 결과(240 hr)와 같이, 연구기간인 192 hr 동안 보관하는 것이 가능한 것으로 확인되었다. N_2O의 경우, 모사가스를 이용한 실험 결과 144 hr 이전까지 보관이 가능한 것으로 판단되었으나, 현장시료 실험 결과 96 hr에서도 포집용 bag 안에서 농도의 변화가 발생하는 것으로 판단되었다. 따라서 시료를 채취하여 분석까지 96 hr 이 소요된다면, 그 농도 값은 신뢰하기 어려운 것으로 판단되었다.

시료보관기간 연구 결과를 바탕으로, 연소시설에 신뢰할 수 있는 Non-CO_2 배출농도 산출을 위한 시료채취 수를 결정하고자 하였다. 먼저, 연료별로 연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O배출농도의 변화가 있는지 확인하기 위해 연속포집장치를 사용하여 농도를 확인하였다. 연속포집장치는 기존에 사용하던 간헐포집장치의 단점을 보완 할 수 있는 기기로 야간에 시료포집이 가능하다. 따라서, 본 연구는 연속포집장치로 시료포집시 간헐포집장치의 결과와 차이가 있는지를 확인하고 기기를 사용하였으며, 확인결과 95% 신뢰구간에서 두 채취방법의 농도는 차이가 없는 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 연소시설의 연료별로 CH_4와 N_2O배출 농도의 변화가 있는가를 확인하여, 최적 시료채취 수 연구를 진행하였다. 연속포집장치를 이용하여 연소시설의 시간에 따른 CH_4와 N_2O 배출농도 변화를 확인하였다. 유

연탄연소시설의 CH_4 평균농도는 0.36 ppm, N_2O 평균농도는 0.57 ppm으로, 모두 95 % 신뢰구간에서 일정하게 배출되었다. B-C유연소시설의 경우에도 CH_4 평균농도 0.63 ppm, N_2O 평균농도 0.26 ppm으로, 거의 일정하게 배출되었다. 그러나 LNG연소시설의 경우, N_2O는 주간과 야간 모두 평균농도 0.45 ppm으로 일정하게 배출되는 것을 확인 할 수 있었으나, CH_4의 경우에는 주간 평균농도는 0.62 ppm, 야간 평균농도는 119 ppm으로 농도 변화가 매우 큰 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 CH_4와 N_2O의 배출농도가 일정하였던 유연탄연소시설을 대상으로 적정 시료채취 수를 도출하기 위하여 연속포집장치를 이용한 14개 채취 시료의 농도를 사용하여 모집단을 가정하여, 누적변이계수방법과 G power방법을 사용하였다. 그 결과 누적변이계수방법은 CH_4 4개, N_2O 5개가 필요한 것으로 확인되었으며, G power방법을 이용하여 시료채취 수를 결정할 경우 CH_4 3개, N_2O 4개의 시료가 확보되어야 신뢰도 있는 결과를 도출 할 수 있는 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 간명성의 원칙에 따라 최적 시료채취 수로 4개를 제시하였다.

본 연구 결과를 검증하기 위하여, 간헐포집장치를 이용하여 채취한 22개의 시료를 대상으로 SPSS의 무작위 추출법을 통해 4개의 시료를 추출하고, 이들의 평균값과 연속포집장치를 이용하여 채취한 14개 시료들의 평균값을 '윌콕슨순위합검정'으로 검증하였다. 그 결과, 두 값은 95% 신뢰구간에서 신뢰할 수 있는 것으로 판정되었다. 본 연구 중 시료채취 수에 관한 결과는 Occam's Razor로 불리는 간명성의 원칙(principle of parsimony)을 따라 결정하였다. 간명성의 원칙이란, 같은 현상을 설명하는 여러 주장이 있는 경우 간단한 쪽을 선택하는 것을 말하는 것으로, 추후 본 연구 결과를 활용은 연구 목표와 상황에 따라 연구자가 판단하여 여분의 시료 수 등을 감안하여 일부 조절하여야 할 것으로 판단된다. 따라서, 연구 목표와 상황,

그리고 연구자의 판단에 따라 최적 시료채취 수에 여분의 시료를 추가한다면 신뢰성 있는 Non-CO_2 농도를 확보할 수 있을 것으로 판단되었다.

주요어 : 온실가스, 연소시설, Non-CO_2 농도, 시료보관, 최적 시료채취 수

목 차

제1장 서 론 ····· 1

제1절 연구 배경 및 목적 ····· 1

제2절 연구 절차 및 내용 ····· 4

제2장 이론적 고찰 ····· 6

제1절 온실가스 배출 현황 ····· 6

1.1 분야별 온실가스 배출 현황 ····· 6

1.2 에너지분야 Non-CO_2 배출 추이 ····· 10

제2절 연소시설의 Non-CO_2 온실가스 배출 특성 ····· 13

2.1 연소시설의 CH_4 배출 특성 ····· 13

2.2 연소시설의 N_2O 배출 특성 ····· 13

제3절 선행연구 고찰 ····· 15

3.1 채취시료 최대 보관기간에 대한 선행연구 ····· 15

3.2 선행연구에서 사용한 Non-CO_2 시료채취 방법 ····· 16

제3장 연구방법 ····· 18

제1절 Non-CO_2 시료 채취를 위한 사전 연구 ····· 20

1.1 모사가스를 이용한 CH_4와 N_2O의 Tedlar bag 안정성 평가 ····· 20

1.2 현장시료를 이용한 CH_4와 N_2O의 Tedlar bag 안정성 평가 ····· 21

제2절 Non-CO_2 시료채취 ····· 22

2.1 간헐포집방법 ····· 23

2.2 연속포집방법 ····· 24

제3절 Non-CO_2 농도 분석방법 ····· 26

3.1 CH_4 분석방법 ····· 26
3.2 N_2O 분석방법 ····· 31
제4절 통계적 분석방법 ····· 35
4.1 기초통계 ····· 35
4.2 모수 모집단의 평균 비교 ····· 38
4.3 비모수 모집단의 평균 비교 ····· 38
4.4 반복측정분석(Repeated Measures ANOVA) ····· 39
제5절 최적 시료채취 수 산정을 위한 접근 ····· 40
5.1 연속포집장치의 사용 가능성 검정 ····· 40
5.2 연속포집방법을 사용한 24 hr 측정 농도의 균질성 검정 ····· 41
제6절 최적 시료채취 수 도출 ····· 42
6.1 누적변이계수방법 ····· 42
6.2 표본 수 산정 프로그램(G Power 방법) ····· 43
6.3 최적 시료채취 수 검증 ····· 45

제4장 연구결과 ····· 47
제1절 Non-CO_2 시료 채취를 위한 사전 연구 ····· 47
1.1 모사가스를 이용한 CH_4와 N_2O의 Tedlar bag 안정성 평가 ····· 47
1.2 현장시료를 이용한 CH_4와 N_2O의 Tedlar bag 안정성 평가 ····· 57
1.3 Tedlar bag안에서 CH_4와 N_2O 농도 변화 관련 선행연구와 비교 ·· 71
제2절 최적 시료채취 수를 도출하기 위한 접근 ····· 73
2.1 연속포집장치의 사용 가능성 검정 ····· 73
2.2 연속포집장치를 24 hr동안 농도의 균질성 검정 ····· 82
2.3 최적 시료채취 수 산출을 위한 대상 연소시설 선정 ····· 99
제3절 연소시설에서 최적 시료채취 수 도출 ····· 100

3.1 최적 시료채취 수 도출을 위한 가정 ····· 100
3.2 대상 유연탄연소시설의 농도 분석 결과 ····· 101
3.3 대상 유연탄연소시설의 최적 시료채취 수 산출 ····· 105
3.4 유연탄연소시설의 최적 시료채취 수 검증(Validation) ····· 114

제 5장 결 론 ····· 131

참고문헌 ····· 134

Abstract ····· 145

표 차 례

<표 1> 분야별 온실가스 배출량 ····· 7
<표 2> 에너지분야의 부문별 온실가스 배출량 ····· 9
<표 3> 에너지분야 온실가스 성상별 배출량 ····· 10
<표 4> 에너지분야 CH_4 배출량 ····· 11
<표 5> 에너지분야 N_2O 배출량 ····· 12
<표 6> 모사가스의 제조 농도 ····· 20
<표 7> CH_4 기기분석 조건 ····· 26
<표 8> CH_4 농도 분석의 재현성 평가 ····· 28
<표 9> CH_4 최소검출한계 ····· 30
<표 10> N_2O의 기기분석 조건 ····· 31
<표 11> N_2O 농도 분석의 재현성 ····· 33
<표 12> N_2O 최소검출한계 ····· 34
<표 13> 검정에 따른 유효크기 계산 공식 및 유효크기 값 ····· 37
<표 14> 모사가스 bag의 CH_4 농도 변화(1 ppm) ····· 48
<표 15> 모사가스 bag의 CH_4 농도 변화(5 ppm) ····· 49
<표 16> 모사가스 bag의 CH_4 농도 변화(10 ppm) ····· 50
<표 17> 모사가스 bag의 N_2O 농도 변화(1 ppm) ····· 52
<표 18> 모사가스 bag의 N_2O 농도 변화(5 ppm) ····· 53
<표 19> 모사가스 bag의 N_2O 농도 변화(10 ppm) ····· 54
<표 20> LNG연소시설 시료의 bag 안 CH_4 농도 변화 ····· 58
<표 21> 유연탄연소시설 시료의 bag 안 CH_4 농도 변화 ····· 59
<표 22> 시간 경과에 따른 현장시료의 CH_4 농도 구형성검정 ····· 61
<표 23> 시간에 따른 현장시료의 CH_4 농도 변화 검정 ····· 62
<표 24> LNG연소시설 시료의 bag안 N_2O 농도 변화 ····· 63
<표 25> 유연탄연소시설 시료의 bag안 N_2O 농도 변화 ····· 64

〈표 26〉 시간에 따른 현장시료의 N_2O 농도 구형성검정 ····· 66
〈표 27〉 시간에 따른 현장시료의 N_2O 농도 변화 검정 ····· 66
〈표 28〉 시간에 따른 현장시료의 N_2O 농도 모형검정 ····· 68
〈표 29〉 96 hr 동안 현장시료의 N_2O 농도 구형성검정 ····· 68
〈표 30〉 96 hr 동안 시간에 따른 현장시료의 N_2O 농도 변화 검정 ····· 69
〈표 31〉 시료채취 방법에 따른 CH_4 농도 비교 ····· 75
〈표 32〉 시료채취 방법에 따른 N_2O 농도 비교 ····· 77
〈표 33〉 시료채취 방법에 따른 정규성검정 ····· 79
〈표 34〉 시료채취 방법에 따른 각 성분별 농도 차이 검정 ····· 81
〈표 35〉 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4 농도 ····· 83
〈표 36〉 유연탄연소시설의 주야간 CH_4 농도 정규성검정 ····· 85
〈표 37〉 유연탄연소시설에서 주야간 CH_4 농도 차이 검정 ····· 85
〈표 38〉 유연탄연소시설에서 발생하는 N_2O 농도 ····· 86
〈표 39〉 유연탄연소시설의 주야간 N_2O 농도 정규성검정 ····· 87
〈표 40〉 유연탄연소시설에서 주야간 N_2O 농도 차이 대응검정 ····· 88
〈표 41〉 LNG연소시설에서 발생하는 CH_4 농도 ····· 90
〈표 42〉 LNG연소시설의 주야간 CH_4 농도 정규성검정 ····· 91
〈표 43〉 LNG연소시설에서 주야간 CH_4 농도 차이 검정 ····· 92
〈표 44〉 LNG연소시설에서 발생하는 N_2O 농도 ····· 93
〈표 45〉 LNG연소시설의 주야간 CH_4 농도 정규성검정 ····· 94
〈표 46〉 LNG연소시설에서 주야간 N_2O 농도 차이 검정 ····· 95
〈표 47〉 B-C유연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O 농도 ····· 96
〈표 48〉 B-C유연소시설에서 주야간 CH_4 농도 차이 검정 ····· 97
〈표 49〉 B-C유연소시설에서 발생하는 N_2O 농도 ····· 97
〈표 50〉 B-C유연소시설에서 주야간 CH_4 농도 차이 검정 ····· 98
〈표 51〉 유연탄연소시설에서 연속포집한 CH_4와 N_2O 농도 ····· 102
〈표 52〉 시료채취 방법에 따른 정규성검정 ····· 104
〈표 53〉 연구기간 동안의 유연탄연소시설 CH_4 누적변이계수 ····· 106

〈표 54〉 연구기간 동안의 유연탄연소시설 N_2O 누적변이계수 ····· 107
〈표 55〉 간헐포집장치를 이용한 유연탄연소시설 CH_4와 N_2O 배출농도 ····· 115
〈표 56〉 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4 농도 ····· 116
〈표 57〉 유연탄연소시설의 시료채취방법에 따른 CH_4 농도 정규성검정 ····· 117
〈표 58〉 유연탄연소시설에서 채취방법에 따른 CH_4 농도 차이 검정 ····· 117
〈표 59〉 유연탄연소시설에서 발생하는 N_2O 농도 ····· 118
〈표 60〉 유연탄연소시설의 시료채취방법에 따른 N_2O 농도 정규성검정 ····· 119
〈표 61〉 유연탄연소시설에서 채취방법에 따른 N_2O 농도 차이 검정 ····· 119
〈표 62〉 간헐포집법 사용한 유연탄연소시설 CH_4와 N_2O 배출 농도 정규성검정 ·· 121
〈표 63〉 시료채취 수 산정방법 검증을 위한 시료 무작위 추출 결과 ····· 123
〈표 64〉 누적변이계수방법 검증을 위한 간헐포집 시료 추출 농도 ····· 124
〈표 65〉 누적변이계수방법으로 도출한 최소 시료채취 수 검정 ····· 125
〈표 66〉 G Power방법 검증을 위한 간헐포집 시료 추출 농도 ····· 126
〈표 67〉 G Power방법으로 도출한 최소 시료채취 수 검정 ····· 127
〈표 68〉 간헐포집 시료 3개 추출 농도 ····· 128
〈표 69〉 최적 시료채취 수 미만의 평균 농도 검정 ····· 129

그 림 차 례

<그림 1> 최적 시료채취 및 분석 설계 연구의 흐름도 ····· 5
<그림 2> 최적 시료채취 및 분석 설계 연구의 순차적인 진행 모식도····· 19
<그림 3> 연소시설의 연소가스 시료채취 모식도····· 22
<그림 4> 간헐포집장치 모식도····· 24
<그림 5> 연속포집장치 ····· 25
<그림 6> 표준시료를 이용한 CH_4 검량선 작성 ····· 27
<그림 7> 표준시료를 이용한 N_2O 검량선 작성····· 32
<그림 8> 시간 경과에 따른 모사가스 CH_4 농도 변화·····51
<그림 9> 시간 경과에 따른 모사가스 N_2O 농도 변화····· 55
<그림 10> Bag 안에서 현장시료의 CH_4 농도 변화····· 60
<그림 11> Bag 안에서 현장시료의 N_2O 농도 변화····· 65
<그림 12> 시료채취 방법에 따른 Non-CO_2 농도 분포·····80
<그림 13> 유연탄연소시설에서 주야간 CH_4 농도 분포····· 84
<그림 14> 유연탄연소시설에서 주야간 N_2O 농도 분포·····87
<그림 15> LNG연소시설에서 주야간 CH_4 농도 분포····· 91
<그림 16> LNG연소시설에서 주야간 N_2O 농도 분포····· 94
<그림 17> 연속포집한 유연탄연소시설의 CH_4와 N_2O 농도 분포····· 103
<그림 18> G power를 이용한 CH_4의 최소 시료채취 수 도출 결과····· 110
<그림 19> G power를 이용한 N_2O의 최소 시료채취 수 도출 결과····· 112
<그림 20> 간헐포집방법을 사용한 유연탄연소시설의 CH_4와 N_2O 배출농도····· 121

제1장 서 론

제1절 연구 배경 및 목적

기후변화문제는 현재 전 지구의 당면하고 심각한 환경문제로 인식되고 있으며, 기후변화현상 완화를 위한 온실가스 감축은 시급한 상황이다(UNEP, 2014; IPCC, 2007). 기후변화 대응을 위해 국제사회는 1992년 기후변화협약을 체결하여 온실가스 배출량을 감축하기 위해 노력하고 있다.

UNFCCC(UNFCCC; UN Framework Convention on Climate Change)는 공통의 그러나 차별화된 책임 원칙(CBDR; Common But Differentiated Responsibility)에 따라, 선진국과 후진국의 감축의무를 달리하고 있다. 교토의정서(Kyoto Protocol)에 따라, 기후변화협약에서 선진국으로 분류되어 온실가스 감축의무가 있는 Annex I 국가는 온실가스 배출통계인 국가인벤토리보고서(NIR; National Inventory Report)와 온실가스의 배출, 흡수, 배출계수 및 배출량을 포함하는 공통보고양식(CRF; Common Reporting Format)을 매년 작성하여 보고하고 있다. 또한, IPCC에서는 신뢰도 높은 배출통계를 작성하기 위해 국가온실가스인벤토리시스템(NS; National System)을 구축하도록 권장하고 있다.

우리나라는 교토의정서 상 Non-Annex Ⅰ국가로 분류되어, 1998년 1차, 2003년 2차, 2012년 3차 국가보고서(NC; National Communication)를 발표하였다. 우리나라는 2012년도 기준으로 온실가스 배출량 세계 8위, 에너지 소비량 세계 8위로 온실가스 다배출국으로 적극적인 온실가스 감축 노력이 필요하다(온실가스종합정보센터, 2014; 에너지관리공단, 2015). 이를 위해, 우리나라는 제 1차(1999~2001년), 제 2차(2002~2004년), 제 3차(2005~2007), 기후변화협약대응 정부종합대책을 수립한 바 있다. 그리고, 2010년에는 온

실가스•에너지목표관리제를, 2015년도에는 배출권거래제도를 실행함으로써, 온실가스 감축을 위한 노력을 지속적으로 하고 있다. 우리나라는 2015년 6월에 세계에서 43번째로 2030년 온실가스 배출전망(BAU; Business as Usual) 대비 37% 감축을 목표로 하는 국가별 기여방안(INDC; Intended Nationally Determined Contribution)를 유엔에 제출하는 등 적극적인 자세를 보이고 있다.

2014년도 국가인벤토리보고서에 따르면, 우리나라의 온실가스 총 배출량은 2012년 기준 688.3백만톤 CO_2eq.이다. 이 중 에너지분야의 온실가스 배출량은 600.3백만톤 CO_2eq.로 국가 온실가스 배출량의 87.2%를 차지하고 있어 에너지분야의 온실가스 배출량 신뢰도를 향상시키는 것은 중요하다.

에너지분야에서 발생하는 온실가스 중 가장 많은 부분을 차지하는 CO_2의 배출농도를 실시간으로 측정하기 위한 연구들은 여러 차례 진행되고 있지만, CO_2에 비해 배출량이 적은 Non-CO_2의 측정과 관련된 연구는 미비한 상황이다. CH_4와 N_2O의 경우, 온난화지수(GWP; Global Warming Potentoal)가 CO_2와 비교하여 각각 21배와 310배로 알려져 기후변화에 미치는 영향은 무시할 수 없다(IPCC, 2006). 이에 따라, 온실가스 배출량의 신뢰도를 향상시키기 위하여 Non-CO_2(CH_4, N_2O)의 정확한 온실가스 배출량을 산정과 관련된 연구가 필요하다.

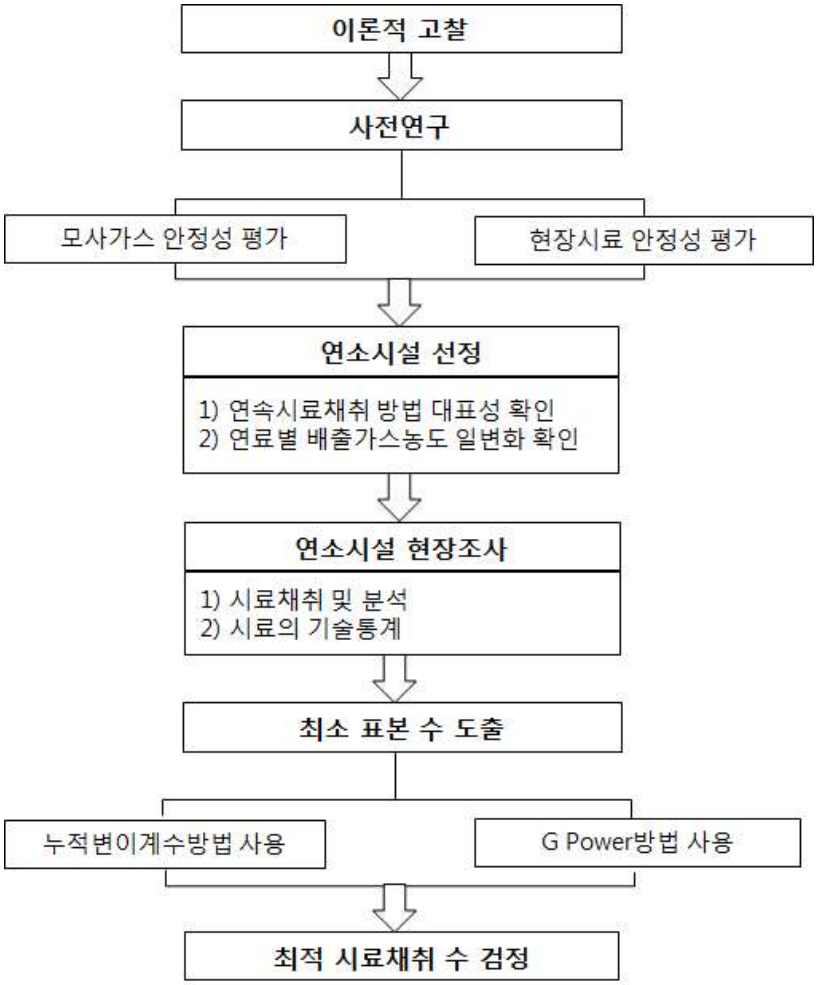
대부분 배출계수 개발을 위하여 측정하는 Non-CO_2의 농도는 현장에서 시료를 직접 포집하여 분석하게 된다. 직접시료채취방법은 굴뚝에서 짧은 시간동안 시료를 bag에 포집하고, 분석을 위해 시료를 운반 및 보관하여 실험실에서 분석하는 방법으로 ppm 단위의 정밀분석이 가능한 장점이 있다(조창상 등, 2011; Pack S.Y. et. al. 2012). 그러나, 직접시료채취방법을 이용한 배출농도 분석은 개별 시료를 채취하고 분석하는데 소요되는 비용과 인력의 소요가 많으며, 분석농도는 시료채취 횟수, 시료채취 시점, 시료포

집방법, 시료운반 및 저장방법, 분석방법 등에 영향을 받을 수 있는 단점이 있다(김기현 등, 2005a; 정재학 등, 2006). 따라서, 직접시료포집방법으로 배출농도를 산정하기 위해서는 시료채취부터 분석에 이르는 과정들 각각의 신뢰성 확보가 필요하다. 본 연구에서는 CH_4와 N_2O 배출농도의 신뢰도 향상을 위해 필요한 최적 시료채취 수와 포집한 시료의 최대 저장기간을 산정하고자 하였다.

제2절 연구 절차 및 내용

본 연구에서는 신뢰도 높은 Non-CO_2 배출농도를 산정하기 위한 최대 시료 보관일과 최적 시료채취 수를 확인하고자하였다.

연소시설의 온실가스 최적 시료채취 및 분석 설계 연구는 <그림 1>의 순서로 진행하였으며, 구성은 다음과 같다. <그림 1>에서 보는 바와 같이, 국내 연소시설과 Non-CO_2 배출 특성에 관한 이론적 고찰을 실시하고, 사전연구를 통해 CH_4와 N_2O를 대상으로 시료채취 시 최대 보관일을 평가하였다. 다음으로 연소시설을 선정하고 현장조사를 실시하여 최소 표본 수를 도출하고, 이를 검증하였다. 각 장별로 연구내용을 살펴보면, 1장 서론에서는 연구의 배경 및 목적, 연구 내용 및 절차를 기술하였으며, 2장 이론적 고찰에서 온실가스 배출현황과 연소시설의 Non-CO_2 배출 특성 및 선행연구 고찰 등을 기술하였다. 3장 연구방법에서는 사전연구 연구방법과 시료채취방법 및 통계적 분석방법 등 연구에서 사용한 방법들을 기술하였고 4장에서는 연구결과를 사전연구, 연소시설선정, 대상 연소시설 현장조사, 최적 표본 수 도출, 최적 시료채취 수 검증의 순서로 제시하였다. 5장 결과에서 연구결과를 요약하고 시사점 및 연구의 한계점을 설명하였다.



<그림 1> 최적 시료채취 및 분석 설계 연구의 흐름도

제2장 이론적 고찰

제1절 온실가스 배출 현황

1.1 분야별 온실가스 배출 현황

우리나라의 온실가스 배출추이를 <표 1>에서 살펴보면, 총배출량은 1990년 295.5 CO_2eq.에서 2012년 688.3 CO_2eq.으로 점차 증가 하고 있다.

우리나라의 온실가스인벤토리보고서는 IPCC 지침(IPCC GL; IPCC Guidelines)에 따라 에너지, 산업공정, 농업, 폐기물, LULUCF로 분야를 나누어 온실가스 통계를 산정하여 보고한다. 배출분야 별로 온실가스 배출추이를 <표 1>에서 살펴보면, '에너지분야' 배출량은 1990년 241.5 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 600.3 백만톤 CO_2eq.으로 3배 이상 증가하였으며, '산업공정분야' 배출량은 1990년 20.4 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 51.3 백만톤 CO_2eq.으로 크게 증가하였다. 그러나, '농업분야'는 1990년 23.8 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 22.0 백만톤 CO_2eq.으로 소폭 감소하였으며, '폐기물분야'의 경우는 9.9 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 14.8 백만톤 CO_2eq.으로 소폭 증가하였다.

분야별로 온실가스 배출량 비중을 살펴보면, 1990년의 경우, '에너지분야'에서 81.7%, '산업공정분야'에서 6.9%, '농업분야'에서 8.0%, '폐기물분야'에서 3.4%가 배출되고 있으며, 2012년의 경우, '에너지분야'에서 87.2%, '산업공정분야'에서 7.5%, '농업분야'에서 3.2%, '폐기물분야'에서 2.2%가 배출되고 있어, 각 분야의 배출 비중은 1990년부터 큰 변동이 없는 것을 확인할 수 있다.

<표 1> 분야별 온실가스 배출량

(단위; 백만톤 CO_2eq.)

구분		1990	1995	2000	2005	2010	2011	2012
에너지	배출량	241.5	354.7	411.9	468.8	568.6	597.6	600.3
	(%)	(81.7)	(81.2)	(81.9)	(83.7)	(86.5)	(87.1)	(87.2)
산업공정	배출량	20.4	42.6	49.6	53.9	52.4	51.7	51.3
	(%)	(6.9)	(9.8)	(9.9)	(9.6)	(8.0)	(7.5)	(7.5)
농업	배출량	23.8	24.5	23.7	21.5	22.0	21.9	22.0
	(%)	(8.0)	(5.6)	(4.7)	(3.8)	(3.3)	(3.2)	(3.2)
폐기물	배출량	9.9	14.8	17.8	15.7	14.1	14.6	14.8
	(%)	(3.4)	(3.4)	(3.5)	(2.8)	(2.1)	(2.1)	(2.2)
총배출량	배출량	295.5	436.6	503.1	559.9	657.1	685.7	688.3
	(%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
LULUCF	배출량	-34.4	-35.4	-58.9	-56.6	-54.9	-51.3	-50.9
	(%)	(-11.6)	(-8.1)	(-11.7)	(-10.1)	(-8.4)	(-7.5)	(-7.4)
순배출량	배출량	261.1	401.2	444.1	503.3	602.3	634.5	637.4
	(%)	(88.4)	(91.9)	(88.3)	(89.9)	(91.6)	(92.5)	(92.6)

출처; 온실가스종합정보센터, 2014

IPCC GL의 분류 체계에 따라 ‘에너지분야’는 크게 ‘연료연소부문’과 ‘탈루부문’으로 구분되며, ‘연료연소부문’은 다시 세부 부문으로 구분된다. IPCC GL의 분류 체계에 따른 ‘에너지분야’의 부문별 배출량은 <표 2>에서 보는 바와 같다.

<표 2>에서 온실가스 배출량 추이를 확인하면, ‘에너지산업부문’은 1990년 47.6 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 267.5 백만톤 CO_2eq.으로 크게 증가하였으며, ‘제조 및 건설업부문’은 1990년 76.5 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 810 백만톤 CO_2eq.으로 증가, ‘수송부문’도 1990년 35.5 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 86.4 백만톤 CO_2eq.으로 증가하였다. 그러나, ‘기타부문’은 1990년 76.5 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 58 백만톤 CO_2eq.으로 감소하였으며, ‘탈루부문’은 1990년 5.4 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 8.3 백만톤 CO_2eq.으로 소폭 증가하였다.

‘에너지분야’의 부문별 온실가스 배출량 비중을 <표 2>에서 살펴보면, 1990년에는 ‘에너지산업부문’(19.7%), ‘제조업 및 건설업 부문’(31.7%), ‘수송부문’(14.7%), ‘기타부문’(31.7%), ‘탈루부문’(2.2%)이었으나, 2012년의 경우, ‘에너지산업부문’(45.2%), ‘제조업 및 건설업 부문’(30.4%), ‘수송부문’(14.6%), ‘기타부문’(9.8%), ‘탈루부문’(1.4%)인 것으로 나타나, ‘에너지산업부문’의 배출비중이 크게 증가되었다.

‘에너지산업부문’의 2012년 배출량은 전년대비 1.3% 증가하였으며, 이는 2011년 전년대비 증감율 3.1% 보다 낮았다(온실가스종합정보센터, 2014). 2012년도 ‘에너지산업부문’ 배출량 증감율 둔화는 탄소배출계수가 상대적으로 낮은 액화천연가스(LNG) 사용이 전년대비 1.9% 증가 한 것에 영향을 받은 것으로 보인다. LNG 탄소배출계수는 15.3 kg C/GJ로, 유연탄 탄소배출계수인 26 kg C/GJ에 비해 약 41% 작다. 따라서 2012년도 LNG사용 비중이 전년대비 1.9% 증가함에 따라 전력배출계수가 전년도보다 1.4% 감소

하여 증감율 둔화 효과를 보인 것으로 판단된다(온실가스종합정보센터, 2014).

<표 2> 에너지분야의 부문별 온실가스 배출량

(단위; 백만톤 CO_2eq.)

구분			1990	1995	2000	2005	2010	2011	2012
연소 연료	에너지 산업	배출량	47.6	91.5	134.8	177.1	256	264	267.5
		(%)	(19.7)	(25.8)	(32.7)	(37.8)	(45.0)	(44.2)	(44.6)
	제조업 및 건설업	배출량	76.5	116.9	129.8	134.9	161.2	182.6	180
		(%)	(31.7)	(33.0)	(31.5)	(28.8)	(28.4)	(30.6)	(30.0)
	수송	배출량	35.5	64.7	69.9	81.8	85.3	85	86.4
		(%)	(14.7)	(18.2)	(17.0)	(17.4)	(15.0)	(14.2)	(14.4)
	기타	배출량	76.5	78.5	73.3	69.6	58.9	58.3	58
		(%)	(31.7)	(22.1)	(17.8)	(14.8)	(10.4)	(9.8)	(9.7)
탈루		배출량	5.4	3.1	4.1	5.4	7.2	7.7	8.3
		(%)	(2.2)	(0.9)	(1.0)	(1.2)	(1.3)	(1.3)	(1.4)
합계		배출량	241.5	354.7	411.9	468.8	568.6	597.6	600.3
		(%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)

출처; 온실가스종합정보센터, 2014

1.2 에너지분야 Non-CO_2 배출 추이

‘에너지분야’ 배출 온실가스는 <표 3>에서 보는 것과 같이, 2012년 기준으로 CO_2가 97.8%로 배출량의 대부분을 차지하며, CH_4가 1.7%, N_2O가 0.5%를 차지하고 있다. ‘에너지분야’ 온실가스 성상별 배출 추이는 <표 3>에서 보는 바와 같이, CO_2는 1990년 232.5 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 587.2 백만톤 CO_2eq.으로 2배 이상 증가하였으며, CH_4는 1990년 8.2 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 10.1 백만톤 CO_2eq.으로 증가, N_2O는 1990년 0.8 백만톤 CO_2eq.에서 2012년 3.0 백만톤 CO_2eq.으로 증가하였다. 배출량 비중은CO_2의 경우, 2000년 98.4% 이후 2012년 97.8%로 전체 배출량에서 차지하는 비중은 점점 낮아지고 있으며, CH_4 비중은 2000년 1.3%에서 2012년 1.7%로, N_2O 비중은 2000년 0.3%에서 2012년 0.5%로 소폭 증가하고 있다.

<표 3> 에너지분야 온실가스 성상별 배출량

(단위; 백만톤 CO_2eq.)

구분		1990	1995	2000	2005	2010	2011	2012
CO_2	배출량	232.5	349.3	405.5	460.5	557.5	585.4	587.2
	(%)	(96.3)	(98.5)	(98.4)	(98.2)	(98.0)	(98.0)	(97.8)
CH_4	배출량	8.2	4.3	5.2	6.9	8.8	9.4	10.1
	(%)	(3.4)	(1.2)	(1.3)	(1.5)	(1.5)	(1.6)	(1.7)
N_2O	배출량	0.8	1.1	1.2	1.5	2.4	2.8	3
	(%)	(0.3)	(0.3)	(0.3)	(0.3)	(0.4)	(0.5)	(0.5)
합계	배출량	241.5	354.7	411.9	468.8	568.6	597.6	600.3
	(%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)

출처; 온실가스종합정보센터, 2014

IPCC GL에 따라 부문별로 CH_4 배출량은 <표 4>에 제시한 바와 같다. 2012년 '에너지분야'의 CH_4 배출량(10.1 백만톤 CO_2eq.)은 1990년(8.2 백만톤 CO_2eq.) 보다는 22.8%, 2011년(9.4 백만톤 CO_2eq.) 보다는 6.7% 증가하였으며, '에너지 산업부문'의 2012년 CH_4 배출량(0.1 백만톤 CO_2eq.)은 1990년(0.01 백만톤 CO_2eq.)에 비해 크게 증가하였다.

<표 4> 에너지분야 CH_4 배출량

(단위; 백만톤 CO_2eq.)

구분		1990	1995	2000	2005	2010	2011	2012
연료연소	에너지 산업	0.01	0.04	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	제조업 및 건설업	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5	0.6
	수송	0.1	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
	기타	2.5	0.7	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5
탈루	고체 연료	4.8	1.6	1.2	0.8	0.6	0.6	0.6
	석유 및 천연가스	0.5	1.5	2.9	4.6	6.6	7.1	7.7
합계		8.2	4.3	5.2	6.9	8.8	9.4	10.1

출처; 온실가스종합정보센터, 2014

N_2O의 배출량을 부문으로 분류하여 <표 5>에서 보는 바와 같이 살펴보면, 2012년 '에너지분야'의 N_2O 배출량(3.0 백만톤 CO_2eq.)은 1990년(0.8 백만톤 CO_2eq.) 보다 증가하였으며, '에너지 산업부문'의 2012년 N_2O 배출량(1.5 백만톤 CO_2eq.)은 1990년(0.1 백만톤 CO_2eq.)에 비해 크게 증가하였다.

<표 5> 에너지분야 N_2O 배출량

(단위; 백만톤 CO_2eq.)

분야		1990	1995	2000	2005	2010	2011	2012
연료연소	에너지 산업	0.1	0.2	0.2	0.3	1.0	1.3	1.5
	제조업 및 건설업	0.3	0.5	0.7	0.8	1.0	1.1	1.1
	수송	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	기타	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
합계		0.8	1.1	1.2	1.5	2.4	2.8	3

출처; 온실가스종합정보센터, 2014

제2절 연소시설의 Non-CO_2 온실가스 배출 특성

2.1 연소시설의 CH_4 배출 특성

CH_4는 녹는점과 끓는점이 각각 -183 ℃, -162 ℃이며, 천연가스나 석탄가스의 주성분을 이룬다(김태경, 2011). 자연적으로는 습지에서 반추동물의 활동에 의해 가장 많은 양이 배출되고 있으며, 인위적으로는 산업화에 따른 에너지산업, 농업 활동, 폐기물 매립장 등에서 배출되는 것으로 알려져 있다(김승진 2013; 고지연, 2011). CH_4의 발생량과 관련한 선행연구들은 대부분 인위적 발생원인 논이나 매립지를 대상으로 진행되었으며, 에너지 산업에서 발생하는 CH_4에 관한 연구는 미미하다(Graham et. al., 2014; 김진호, 2011).

CH_4는 연소시설에서 연료의 특성이나 불완전 연소에 의해 생성되는 미량성분으로, 농도는 연소로의 온도가 증가에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 가지고 있는 것으로 알려져 있다(김승진, 2013; 류호정 외, 2011; 에너지관리공단, 2008; Korhonen, 2001).

2.2 연소시설의 N_2O 배출 특성

N_2O는 녹는점과 끓는점이 각각 -90.90℃, -88.57℃인 물질로 대기압 하에서는 불활성의 안정한 물질로, 약한 향기와 단맛을 지니고 독성이 없는 기체이다(X. Hu et al., 2014). 발생원은 삼림, 해양, 열대 토양 등이며, 화학비료 사용으로 농지에서도 발생하는 것으로 알려져 있다(이상진, 2008). 또한 인위적 발생원으로는 발전소, 소각로, 자동차 등에서 질소산화물 중 하나로 발생되고 있으며, 발생량은 점점 증가하고 있는 추세이다(EPA, 2014).

광화학스모그의 원인물질인 NO 및 NO_2와 달리 N_2O의 대기오염 관리 측면에서의 배출허용기준 또는 법적규제는 없다. 그렇지만, GWP가 CO_2의

310 배에 달하는 만큼, 온실가스 측면에서 중요도는 증가하고 있는 상황이다(김문현, 2013). 에너지연소시설에서 연료의 연소로 인한 N_2O 배출은 주로 연료중의 질소성분이 저온에서 연소 될 때 생성되며, 연료의 종류와 연소 방법, 연소 온도, 과잉공기량 등에 따라 차이가 발생한다(Turns et at., 2000; Wojtowicz et al., 1993; Takeshita et al., 1993).

질소산화물은 일반적으로 thermal NOx, fuel NOx, prompt NOx 등으로 구분한다. Thermal NOx는 공기 중 O_2가 고온에서 N_2 분자를 산화시켜 발생하는 것을 의미하며, fuel NOx는 연료 중에 화학적으로 결합된 질소가 산화되며 발생 하는 것, prompt NOx는 연소 시 발생한 탄화수소가 공기 중의 질소와 반응하여 발생하는 것으로 정의 할 수 있다(Wojtowicz et al., 1993). 화력발전소의 연소과정에서 NOx 중 하나인 N_2O의 발생은 주로 식 (1), 식 (2) 및 식 (3)의 반응으로 생성된다(Turns et at., 2000; Correa, 1992). 식 (1), 식 (2) 및 식 (3)의 발생반응은 연소실의 온도가 530℃에서 900℃ 일 때 일어나며, 온도가 증가하면 N_2O의 분해반응 속도가 증가되는 것으로 알려져 있다(Boemer, 1993; Soete et al., 1993). N_2O의 발생과 분해에 관한 메커니즘은 정확히 밝혀지지 않았으나 발생원인 인자로는 온도, 과잉공기량, 연료의 성분 등으로 알려져 있다(Shimizu et al., 1997; Amand et al., 1993; Peter et al.. 1993; Tullin et.al., 1993; Moritomi et al., 1991; Gulyurtlu et at, 1991).

$$NH + NO \rightarrow N_2O + H \quad (1)$$

$$NCO + NO \rightarrow N_2O + CO \quad (2)$$

$$O + N_2 \leftrightarrow N_2O \quad (3)$$

제3절 선행연구 고찰

3.1 채취시료 최대 보관기간에 대한 선행연구

연소시설에서 배출되는 CH_4와 N_2O는 농도가 낮아 정밀분석을 필요로 하는 물질로, 일반적으로 Tedlar bag을 사용하여 시료를 포집•운반하여 분석할 때까지 보관하게 된다. 따라서, 포집한 시료의 보관시간은 정밀 분석한 농도에 영향을 미칠 수 있다.

Bag을 이용한 시료포집 후 대상 성분의 농도 변화에 대한 연구는 휘발성유기화합물(VOC; Volatile Organic Compounds)과 악취성분을 중심으로 진행되었다(Shon et al., 2007; 김기현 등, 2005a; 허귀석 등, 2005, Oh 2004; 봉춘근 등, 2002). 휘발성유기화합물을 대상으로 한 허귀석 등의 연구 결과에 따르면, 100 ppb 수준의 스타이렌은 시료 보관 후 하루 안에 12~16%의 농도 감소가, 2일 이후에는 최대 24%의 농도감소가 발생하였다. 반면, 벤젠은 2일이 경과한 후에도 5%의 농도감소만이 발생하여 성분별로 차이가 있는 것을 알 수 있었다. 또한 반응성이 큰 것으로 알려져 있는 환원황 물질을 대상으로 연구한 Shon 등의 연구결과에 따르면, 50 ppm의 황화합물의 경우 시료 보관일 6일 경과 후부터, 100 ppm의 경우 10일 후부터 모든 성분의 농도 변화가 있어, 농도가 낮을수록 시료의 농도 변화가 큰 것을 확인 할 수 있었다.

휘발성유기화합물 및 환원황물과 같은 반응성이 큰 물질들의 연구에 비해, 온실가스를 대상으로 연구한 사례는 상대적으로 적다(조창상 등, 2011). 특히 Non-CO_2를 대상으로 한 연구는 부분적으로, CH_4를 대상으로 실험한 결과(정재학 등, 2006)와 비교적 짧은 시간을 대상으로 CH_4와 N_2O 모사가스를 이용한 연구만 확인할 수 있었다(에너지관리공단, 2013; 한국표준과학연구원, 2010). 정재학 등의 선행연구에 따르면, CO_2는 매우 안정적인 물질로

서 Tedlar bag을 이용하여 모사가스를 보관할 경우 15일까지 5% 이하의 농도 변화를 보이는 것으로 확인 되었으며, CH_4의 경우는 36 hr까지 안정적인 것으로 확인되었다. 2010년의 한국표준과학연구의 연구에 따르면, 모사가스를 사용하여 72 hr 보관시, CH_4의 농도 변화는 미미하였으나, N_2O의 변화율은 최대 5%에 이르는 것으로 나타났다. 온실가스를 대상으로 진행한 다른 연구로는 bag의 재질에 따른 시료보관기간 연구가 있었으며, 이 연구에 따르면 Tedlar bag과 Aluminium bag의 온실가스 모두 15일까지는 농도의 변화가 없으나, 15일 이후에는 Aluminium bag에 보관된 온실가스에서 약 10 % 이상의 손실이 있었다(조창상 등, 2011).

3.2 선행연구에서 사용한 Non-CO_2 시료채취 방법

연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O 농도의 분석과 관련된 시료채취방법 연구에는 "디젤엔진에 있어서 연료의 성분이 아산화질소 배출에 미치는 영향(유동훈, 2014)", "국가온실가스 배출계수 개발(에너지관리공단, 2013)", "B-C유 화력발전소 보일러의 Non-CO_2 온실가스 배출계수 개발 연구(이시형 등, 2011)", "환경부문 온실가스 배출량 inventory 작성 및 배출계수 개발(국립환경과학원, 2007)" 등이 있다.

선행연구에서 사용한 시료채취방법은 간헐채취방법을 사용한 경우가 많다. 2007년 국립환경과학원 보고서의 경우, 측정 위치에서 시료를 직접 채취하는 방법으로 시료를 채취하였다. 즉, 시료채취관을 굴뚝에 장착한 후 냉각장치를 연결하고, 휴대 유량펌프(0.5 l /min 유량으로 40min)를 연결한 다음 정속으로 Tedlar bag에 샘플링하였으며, 감압방식을 사용하지 않았다.

2011년 이시형 등의 연구에서는 EPA Method 18 (US EPA, 2001)에 근거한 감압방식의 Lung sampler를 사용하여 시료를 채취하였다. 2013년 에너지관리공단의 연구에서는 굴뚝에 시료채취관을 연결한 뒤, Sample

Conditioner를 연결하여 시료를 채취하였다. Sample Conditioner는 시료를 3℃ 이하로 냉각시킬 수 있는 냉각장치와 진공펌프가 포함되어 있는 시료포집장치이다. 2014년 유동훈의 연구에서도 시료채취관을 굴뚝에 장착하고 냉각장치를 사용하는 방법으로 시료를 채취하였다. 선행연구에서 연소시설의 Non-CO_2 농도연구는 대부분 공정시험법 또는 EPA air sampling methode 18을 기본으로 하여, Tedlar bag을 사용하여 짧은 시간 동안(최대 40 mim)에 시료를 채취하는 방식을 사용하였다.

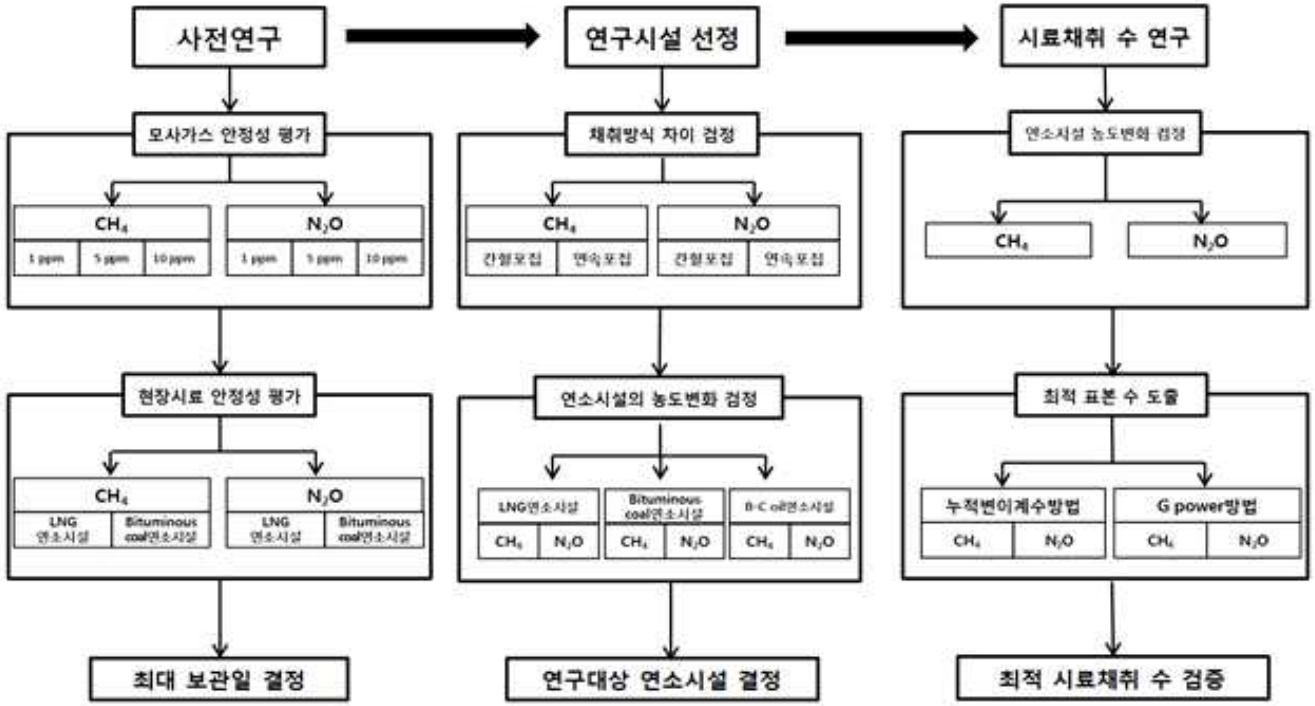
제3장 연구방법

연소시설의 온실가스 최적 시료채취 및 분석 설계 연구는 신뢰도 높은 Non-CO_2 농도분석을 위한 연구로, <그림 2>의 순서로 진행하였다.

첫째, 사전 연구로 CH_4와 N_2O 시료의 최대 보관 일 평가를 실시하였다. 사전 연구는 CH_4와 N_2O의 bag 안에서 안정성을 검정한 연구로, 모사가스와 현장시료를 이용하여 시료의 최대 보관기간을 결정하였다.

둘째, 대상 연소시설을 연속포집방법 대표성확인 및 연료별 연소시설의 배출농도 변화확인을 통하여 선정하였다. 연속포집방법의 대표성확인은 간헐포집방법과 연속포집방법의 비교로 검정하였으며, 연료별 연소시설의 배출농도 변화확인은 주야간 배출농도 비교로 검정하여 판단하였다.

셋째, 최적 시료채취 수는 대상 연소시설의 현장조사를 통한 데이터 값을 이용하여 산정하였으며, 그 결과를 검증하였다. 최적 시료채취 수는 누적변이계수방법과 G Power방법을 통하여 산정하였으며, 산정결과의 검증은 무작위 추출을 이용하였다.



< 그림 2> 최적 시료채취 및 분석 설계 연구의 순차적인 진행 모식도

제1절 Non-CO_2 시료 채취를 위한 사전 연구

1.1 모사가스를 이용한 CH_4와 N_2O의 Tedlar bag 안정성 평가

간헐포집방법과 연속포집방법 모두 시료를 bag에 포집해서 실험실에서 Non-CO_2를 분석하는 방법이며, 시료채취 bag은 다양한 화학종에 반응하지 않는 Tedlar bag과 Aluminium bag이 사용되고 있다. 본 연구에서는 기존 선행연구를 확장하여 보관시간에 따른 Tedlar bag의 안정성을 모사가스로 확인하고자 하였다.

연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O의 농도는 ppm 단위로, CO_2는 수십 %로 배출되는 것으로 알려져 있다(전의찬, 2010). 연소시설에서 발생되는 Non-CO_2를 대상으로 한 본 연구에서는 CO_2, CH_4와 N_2O가 각각 20%, 10ppm, 10ppm로 들어있는 Primary STD (RIGAS, KOREA)를 사용하여 현장 시료에 가깝게 모사가스를 제조하였다. 99.999% N_2로 희석하여 제조한 Working STD의 농도는 <표 6>과 같다.

<표 6> 모사가스의 제조 농도

구분	CH_4 (ppm)	N_2O (ppm)	CO_2 (%)
1	1	1	2
2	5	5	10
3	10	10	20

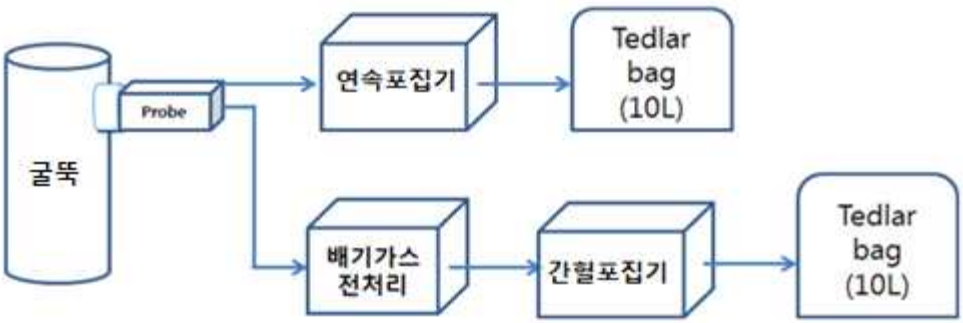
모사가스의 CH_4와 N_2O농도는 시료를 제조한 시점부터 0 hr, 24 hr, 72 hr, 144 hr, 240 hr 경과 후에 분석하였다. 모든 분석은 분석일에 제조한 STD를 사용하여 검량선을 작성하고 이를 평가에 사용하였다.

1.2 현장시료를 이용한 CH_4와 N_2O의 Tedlar bag 안정성 평가

모사가스를 사용한 실험은 CO_2, CH_4, N_2O만 포함한 Working STD를 이용한 실험결과로, 제조한 농도별로 결과에 차이가 있는 지를 확인하였다. 현장시료의 경우 3가지 온실가스 이외에 통제할 수 없는 타 성분들이 같이 존재하여 상호간에 영향을 미칠 가능성이 있다. 본 연구에서는 모사가스의 안정성 평가를 보완하기 위하여, 유연탄연소시설 및 LNG연소시설의 현장시료 1개씩을 확보하여 시간 경과에 따라 CH_4와 N_2O의 농도가 변화하는지 확인하였다. 보관시간은 시료 채취시점부터 24 hr, 96 hr, 144 hr 경과 시점에 CH_4, N_2O의 농도를 분석하여 결과를 나타내었다. 시료의 보관기간에 따른 농도 변화에 대한 연구는 기술통계 및 추론통계 기법을 사용하였으며, 추론통계 기법은 '반복측정분석(Repeated Measures ANOVA)'을 사용하여 시간에 따른 변화율 검정의 신뢰도를 확보하였다.

제2절 Non-CO_2 시료채취

시료의 채취는 <그림 3>에서 보는 것과 같이 연소시설의 최종 배출구인 굴뚝에서 probe를 사용하여 간헐포집장치와 연속포집장치를 이용하여 동시간대에 시료를 채취하여 일대일 대응비교가 가능하도록 하였다. 시료채취는 같은 연소시설에서 3일간, 시간차를 두고 2회 실시하였으며, 동일조건(시간, 장소, sampling bag)에서 진행하였다. 연속포집장치 사용가능성을 확인하기 위하여, 통계적 기법인 '대응표본T-검정' 또는 '윌콕슨부호순위검정'를 통해 시료채취방법을 비교하였다.

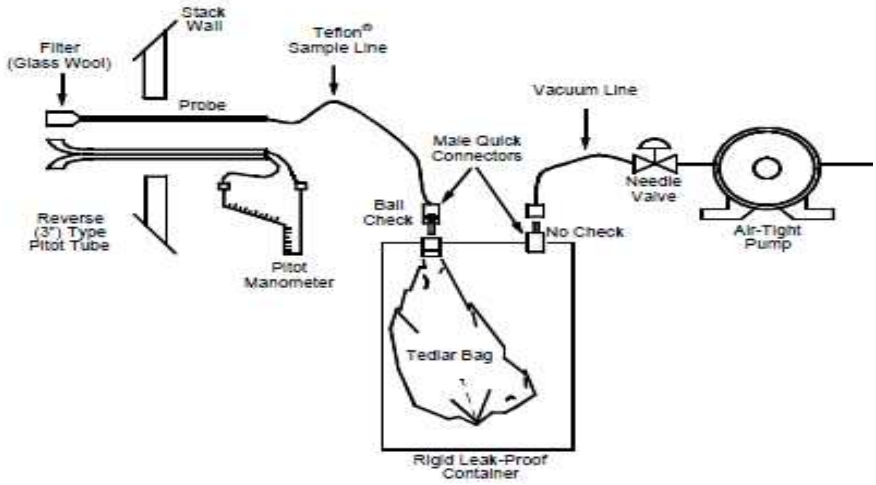


<그림 3> 연소시설의 연소가스 시료채취 모식도

2.1 간헐포집방법

간헐포집방법은 대기오염물질 분석을 위한 시료 포집방법에 주로 사용되는 EPA Method 18 (US EPA, 2001) 방법으로, 연소시설에서 배출되는 온실가스 시료채취 방법에서도 가장 많이 사용되는 방법이다. 간헐포집방법은 <그림 4>에서 보는 바와 같이 펌프를 이용하여 bag이 연결된 시료채취기를 진공으로 만들어 시료를 채취하는 방식으로, 시료가 펌프를 통과하지 않아 시료손실의 가능성을 낮춘 장점이 있다. 간헐포집 방법의 경우, 비교적 장비가 단순하고, 짧은 시간에 시료를 포집할 수 있어 순간적인 농도 분석이 가능하다. 그러나, 짧은 포집시간으로 인해 채취한 시료가 대표성을 갖기 어려운 점과, 시간 간격을 둔 시료채취를 위해서는 실험자가 측정 위치에 계속 대기해야 하는 등의 단점이 있다. 특히 연소시설의 경우, 야간에는 굴뚝에 올라가지 못하는 현장여건상 야간시료 채취가 불가능하다.

연소시설의 배기가스는 높은 유속(10 m/sec 이상)과 고온(100 ℃ 이상)이므로 시료채취관 및 시료채취용 배관은 스테인레스강을 사용하며, 수분을 제거하기 위해 전처리 장치를 통과하도록 하였다(이시형, 2009; 전의찬. 2007).



<그림 4> 간헐포집장치 모식도

2.2 연속포집방법

연속포집방법은 간헐포집방법의 단점을 보완하기 위하여 사용한 시료포집방법이다. 연속포집방법은 간헐포집방법과 달리, 미국의 폐기물 소각시료 채취방법(MRR; Mandatory Reporting Rule, ASTM D 6866-08)에 따르는 방식으로, 24시간 연속으로 시료를 채취할 수 있는 방법이다. 일반적으로 가스의 배출이 균질하지 않은 곳에서 사용한다. 고온의 배출가스를 3 ℃로 냉각하여 수분을 제거하는 수분제거장치(ALPHA, KOREA), 일정 유량 흡입용 전자질량유량계(ALICAT SCIENTIFIC, USA), 펌프(KNJ, KOREA)등을 포함한 연속포집장치를 연구실에서 자제 제작하여 추가하였다. <그림 5>에서 보는 바와 같은 자체 제작한 연속포집장치의 경우, 안정성 검증은 기기 사용 시 기기의 전단에 온실가스가 일정량 들어있는 테들러 백을 연결하고 후단에 청소한 테들러 백을 연결하여 두 테들러 백안의 온실가스 농도에 차이가

있는 지로 확인하였다. 확인 결과 전후단의 온실가스 농도 차이는 평균 0.03%로 차이가 적은 것을 확인할 수 있었다(강성민, 2014). 본 연구에서는 연속포집장치의 유량을 10 ml/min으로 설정하고 24 hr을 주간과 야간으로 나누어 시료를 포집하였다.

<그림 5> 연속포집장치 (연구실 자체 제작)

제3절 Non-CO_2 농도 분석방법

3.1 CH_4 분석방법

CH_4의 분석은 GC-FID를 사용하였으며, Stainless steel 길이 1m, 외경 3.175 mm의 Porapak Q 80/100 mesh 컬럼을 사용하였다. 기기의 분석조건은 <표 7>과 같이 설정하여 실험을 진행하였다.

검량선은 시료 분석 일에 제조한 STD를 사용하여 3번 반복 분석한 결과의 평균값으로 도출하였으며, 검량선은 시료의 농도가 검량선 안에 들어 올 수 있는 농도로 하였다.

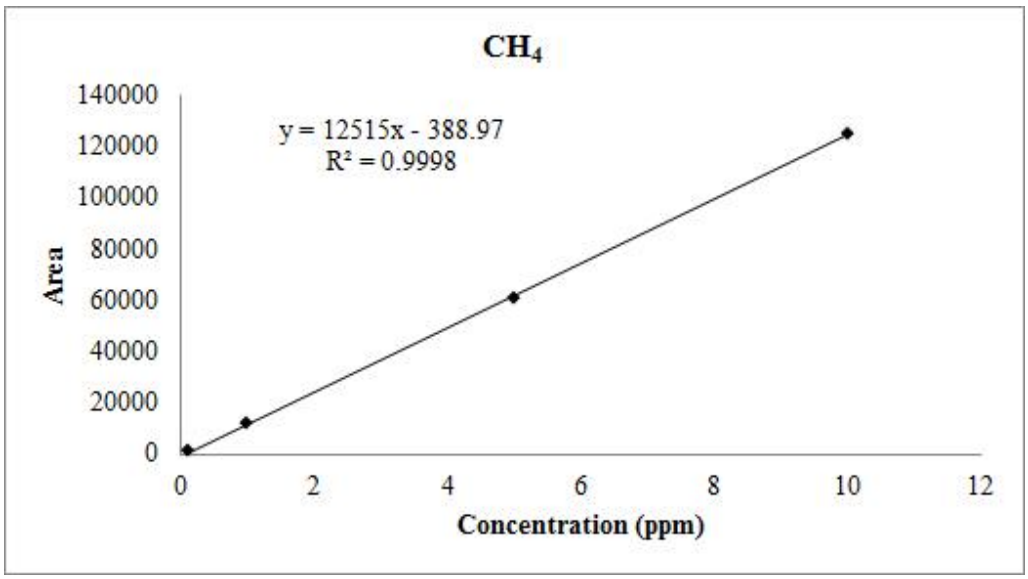
<표 7> CH_4 기기분석 조건

분석 조건		Varian cp-3800
Detector		FID
Column		Porapack Q 80/100
Carrier gas		N_2(99.999 %)
Flow	N_2	25 mℓ/min
	H_2	30 mℓ/min
	Air	300 mℓ/min
Temperature	Oven	70 ℃
	Injector	120 ℃
	Detector	250 ℃

검량선 작성을 위한 작업용 표준시료의 농도는 연소시설에서 배출 되는 CH_4 농도가 0.1 ppm ~ 10 ppm 인 것을 감안하여 0.1 ppm, 1 ppm, 5 ppm,

10 ppm 농도의 작업용 표준시료를 이용하여 작성하였으며, 현장시료의 Peak 값이 도출 되는 것을 참조하여 그 농도 폭을 조절하여 작성하였다.

표준용 작업시료를 이용한 검량선의 R^2 값은 <그림 6>에서 보는 것과 같이 0.9998로 우수한 매우 직선성을 나타내었다.



<그림 6> 표준시료를 이용한 CH_4 검량선 작성

또한, 본 실험에서 사용한 기기의 재현성은 표준가스를 3번 반복 분석하여 식 (4)와 같이 상대표준오차를 계산하였다(Relative Standard Error, RSE).

$$RSE(\%) = \frac{SE}{Mean} \times 100 \qquad (4)$$

여기서, SE는 3회 반복 분석한 측정치의 표준오차 ($= SD/\sqrt{N}$), SD는 표준편차, Mean은 반복분석 측정치의 평균을 의미한다. CH_4의 경우 <표 8>과 같이 Peak area의 표준편차가 128 표준오차가 74.1, 상대표준오차는 0.61%의 값을 나타냈다. 재현성 평가결과, 분석대상 물질인 CH_4의 농도의 상대표준오차가 ISO 11564:1998에서 제시하는 재현성 범위 3% 이내 보다 낮은 우수한 반복성을 확인할 수 있다.

<표 8> CH_4 농도 분석의 재현성 평가

Order	CH_4	
	Peak area	ppm
1	12005	0.98
2	12184	1.00
3	12254	1.00
Mean	12148	0.99
SD	128	0.01
SE	74.1	0.01
RSE(%)	0.61	0.61

본 연구의 QA/QC를 위하여 최소검출한계는 방법검출한계(MDL; method detection limit)를 이용하여 결정하였다. 최소검출한계란 검출 가능한 최소량을 의미한다. 최소검출한계는 일반적으로 분석기기에 직접 시료를 주입하여 분석하는 경우엔 기기검출한계(Instrument detection limit, IDL), 전처리 또는 분석과정이 포함된 경우엔 방법검출한계(method detection limit, MDL)

로 구분한다. 방법검출한계는 시료를 반복 분석하여 각 시료에 대한 표준편차(SD), 자유도(n-1)의 t분포값을 이용한 것으로 미국 EPA에서 이용하는 방법으로 식 (5)와 식 (6)을 통하여 식 (7)과 같이 계산 한다(국립환경과학원, 2011).

$$X = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i \tag{5}$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1}[\sum_{i=1}^{n}(X_i - X)^2]} \tag{6}$$

$$MDL = 3.143 \times S \tag{7}$$

여기서, X_i =변수 x에 대한 I번째 시험・검사값, X=n회 측정한 x의 평균 값이다.

최소검출한계 검출을 위해서 본 연구에서는 1 ppm 의 표준가스를 이용하여 7번 반복 분석하였으며, 이때의 t분포값인 3.143(신뢰도 98%에서 자유도 6에 대한 값)를 사용하여 최소검출한계를 나타내었다. CH_4의 7번 반복분석의 결과 최소검출한계는 <표 9>와 같이 16.1 ppb로 확인되었다. 연소시설 배출구의 농도가 1 ppm 전후인 것을 감안할 때, 이러한 최소검출한계를 갖는 CH_4 농도 분석방법은 연소시설 배출구를 대상으로 진행한 본 연구에 적합한 것으로 판단된다.

<표 9> CH_4 최소검출한계

Order	CH_4
	Peak area
1	11856
2	11827
3	11702
4	11727
5	11792
6	11745
7	11790
Mean	11777
SD	55
SD×3.14	173
MDL	16.1 ppb

3.2 N_2O 분석방법

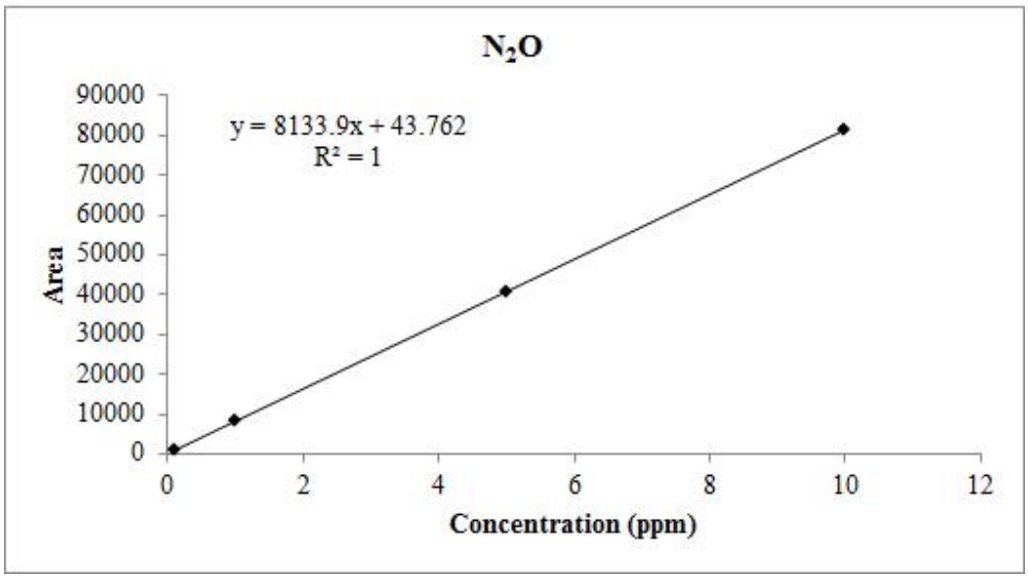
N_2O의 분석은 GC-ECD를 사용하였으며, 컬럼은 Porapak Q 80/100 mesh을 충전한 1/8인치 직경의 1m와 3m의 Stainless Steel Packed 을 사용하였다. 기기의 분석조건은 <표 10>과 같이 설정하여 실험을 진행하였다.

<표 10> N_2O의 기기분석 조건

분석 조건		Varian cp-3800
Detector		ECD
Column		Porapack Q 80/100
Carrier gas		N_2(99.999 %)
Flow	N_2	20 mℓ/min
Temperature	Oven	70 ℃
	Injector	120 ℃
	Detector	320 ℃

검량선은 CH_4와 동일한 방법으로, 시료 분석 일에 제조한 STD를 사용하여 3번 반복 분석한 결과의 평균값으로 도출하였으며, 검량선은 시료의 농도가 검량선 안에 들어 올 수 있는 농도로 하였다.

N_2O 검량선 작성은 0.1 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm의 작업용 표준시료를 이용하여 작성하였으며, CH_4와 동일하게 현장시료의 Peak 값이 도출 되는 것을 참조하여 농도 폭을 조절하여 작성하였다. 표준용 작업가스를 이용한 검량선의 R^2 값은 <그림 7>에서 1.0000로 매우 우수한 직선성을 나타내었다.



<그림 7> 표준시료를 이용한 N_2O 검량선 작성

또한 본 실험에서 사용한 기기의 재현성도 CH_4와 동일하게 표준가스를 3번 반복 분석하여 상대표준오차를 계산하였다(RSE; Relative Standard Error). N_2O의 경우, <표 11>과 같이 Peak area의 표준편차가 107 표준오차가 62.1, 상대표준오차는 0.75%의 값을 나타냈다. 재현성 평가결과, 분석대상 물질인 N_2O 농도의 상대표준오차가 ISO 11564:1998에서 제시하는 재현성 범위 3% 이내 보다 낮아, 상대적으로 우수한 반복성을 확인할 수 있다.

<표 11> N_2O 농도 분석의 재현성

Order	N_2O	
	Peak area	ppm
1	8086	0.99
2	8163	1.00
3	8297	1.02
Mean	8182	1.00
SD	107	0.01
SE	62.1	0.01
RSE(%)	0.75	0.75

N_2O의 최소 검출한계 검출을 위해서 1 ppm 의 표준가스를 이용하여 7번 반복 분석하였으며, 이때의 t분포값인 3.14를 사용하여 최소검출한계를 산출하였다. N_2O의 7번 반복분석의 결과, <표 12>에서 보는 바와 같이 최소검출한계는 40.6 ppb로 확인되었다. 연소시설에서 배출구의 농도가 1 ppm 전후인 것을 감안할 때, 이러한 최소검출한계를 갖는 N_2O 농도 분석방법은 연소시설에서 배출되는 N_2O 농도 분석에 적합한 것으로 판단된다.

<표 12> N_2O 최소검출한계

Order	N_2O
	Peak area
1	7163
2	7105
3	7161
4	7024
5	7053
6	7262
7	7078
Mean	7107
SD	81
SD×3.14	255
MDL	40.6 ppb

제4절 통계적 분석방법

4.1 기초통계

가. 모집단과 표본

모집단은 추론을 내려고 하는 대상 단위들의 전체 집합을 말하며, 표본은 모집단으로 부터 얻은 실제 측정값들을 말한다(김영주 등, 2007). 표본수가 과소 추정된 연구 결과는 검정력이 충분하지 않아 연구 결과를 신뢰 할 수 없게 된다. 또한, 과대 추정된 표본 수는 대부분 연구의 결과는 유의할 수 있으나, 그 결과의 중요성이 확보된 것인지 증명이 어려운 단점이 있다(Altman, 1980). 표본의 크기가 크면 일반적으로 신뢰구간이 좁아지고, 오차 한계가 줄어들어, 정확도가 높아지게 된다.

표본의 수를 계산하기 위해서는 많은 정보를 필요로 하게 된다. 표본 수 계산에 필요한 정보들은 유효크기, 유의수준, 검정력, 변동성 등이 있다. 이들을 모수(Parameter)라 하며, 표본 수 계산을 위해서는 모수들의 추정치(estimate)를 사용해야 함으로, 표본 수 자체에도 불확실성이 내포된다(명지선, 2013).

나. 정규성과 비정규성

표본집단의 정규분포 여부에 따라, 표본집단의 모집단에 대한 해석 방법이 다르게 된다. 대부분 검정법은 모집단이 정규성을 가지고 있다는 가정하에 분석이 진행되며, 정규분포를 따르지 않는 경우 비정규성이라 하며 분석방법이 달라진다(차영준 등, 2004).

비정규성으로 분류되면, 위의 방법에 대응하는 비모수 방법을 선택하여 분석과 검정을 시행하게 되는데, 이 방법은 표본의 개수의 많고 적음에 영향이 적어 광범위하게 사용할 수 있는 장점이 있으나, 분석 결과에 오류를

가질 가능성을 내포하게 된다(이학식, 2011).

다. 검정력(power, 1-ß)

검정력이란 귀무가설이 거짓인 경우에 이를 기각하게 되는 확률을 말한다. 표본의 크기는 검정력과 직접적인 관계가 있으며, 표본의 크기가 클수록 검정력은 증가한다. 검정력은 두 표본집단에서 실제로 차이가 있을 때, 그 차이를 올바로 검출하는 확률을 말한다. 표본의 크기가 작으면 두 표본집단간의 차이가 있음에도 이를 발견 못할 가능성이 생겨, 두 집단의 차이가 없다는 잘못된 결론을 내릴 가능성이 높아진다(Whitegead, 2000).

라. 유효크기(Effect size)

유효크기는 변수 간의 강도, 연관성, 차이 등의 값을 표준화시킨 값을 의미한다. 일반적으로 T-test에서의 유효크기는 standard mean difference는 값이 사용되며, ANOVA처럼 F-test를 사용할 경우에는 f 또는 f^2값을 사용하기도 한다. Polit와 Sherman(1990)은 유효크기 결정 방법을 '메타분석(meta analysis)방법', '파일럿실험(Pilot study)방법', '가상표(dummy table)방법', '단순결정방법' 등의 4가지 방법으로 제시하였다. '메타분석방법'은 선행연구가 많이 있는 경우 사용하는 방법으로 유효크기를 결정하는데 있어서 가장 선호하는 방법이며, '파일럿실험방법'은 선행연구가 없는 경우 실험을 통해 유효크기를 결정하는 방법이다. 또한, 실험이 어려울 경우, 이론적 가치가 있는 가장 작은 유효크기를 계산하는 '가상표방법'이 있으며, 위의 모든 방법의 사용이 불가능 할 경우에 단순히, 유효크기를 대•중•소로 결정하여 사용하는 '단순결정방법'이 있다.

유효크기의 결정은 신뢰도 높은 결과를 산출하기 위한 기초 작업으로 매우 중요하나, 실제로 모든 변수들을 고려하여 결정하는 것은 어려운 일이

다. 이를 단순화하여 자주 사용되는 다섯 종류의 검정에 대하여 유효크기를 계산하는 공식을 <표 13>과 같이 제시하였고, 유효크기는 3가지로 나누어 구분하여 나타냈다(Chow and Chang, 2007).

<표 13> 검정에 따른 유효크기 계산 공식 및 유효크기 값

검정	유효크기	유효크기 값		
		소	중	대
두 집단 평균에 대한 t-검정	$d = \frac{\lvert \overline{X_1} - \overline{X_2} \rvert}{\sigma}$	0.20	0.50	0.80
k개의 독립 평균에 대한 F-검정	$f = \frac{\sigma_m}{\sigma}$	0.10	0.25	0.40
$\rho((\rho \neq 0)$	ρ	0.10	0.30	0.50
두 비율 차에 대한 검정	$h = \lvert \phi_1 - \phi_2 \rvert$	0.20	0.50	0.80
F($(R^2 \neq 0)$(다중회기검정)	$f^2 = \frac{R^2}{1-R^2}$	0.02	0.15	0.35

* 출처; Chow and Chang, 2007

여기서, $\overline{X}$는 집단의 평균, σ는 편차, σ_m는 표준편차, ρ는 상관관계, ϕ는 비율, R^2는 설명인자와 반응인자 사이의 관계성을 말한다. 이렇게 결정된 유효크기는 표본의 크기를 결정하는 중요 인자로 작용된다.

4.2 모수 모집단의 평균 비교

가. 독립표본T-검정(Independent t-test)

‘독립표본T-검정’은 상호 독립적으로 구성된 두 표본 집단을 비교하기 위해 사용하는 방법이다. 따라서 서로 다른 두 집단의 평균차이가 통계적으로 유의미한가를 판단하는데 사용되며, 본 검정은 ‘정규성검정’ 후 사용해야 결과 값을 신뢰할 수 있다(김현철, 2008).

나. 대응표본T-검정(Paired t-test)

‘대응표본T-검정’은 서로 쌍을 이룬 표본들을 분석하는 방법으로 한 사람에게 약물 투여 전후의 상태를 분석하는 등의 일반적으로 하나의 모체를 통한 실험의 전과 후의 연구 결과를 해석하는데 사용한다. 따라서 본 분석을 위해서는 쌍을 이루는 2개의 표본집단이 필요하며, 본 검정은 ‘정규성검정’ 후 사용해야 결과 값을 신뢰할 수 있다(김현철, 2008).

4.3 비모수 모집단의 평균 비교

가. 윌콕슨순위합검정(Wilcoxon’s Rank sum Test)

‘윌콕슨순위합검정(Wilcoxon’s Rank sum Test)’은 ‘독립표본T-test’에 해당하며 서로 다른 두 집단을 비교하기 위해 사용하는 방법으로, 비모수 분포를 보이는 표본집단을 검정하기 위해 사용한다(이학식, 2011). 즉, 실험전과 후를 비교하는 것이 아닌, 두 집단의 평균이 서로 차이가 있는 가를 검정하는 비모수 방법이다.

나. 윌콕슨부호순위검정(Wilcoxon’s Signed Rank Test)

‘윌콕슨부호순위검정(Wilcoxon Signed Rank Test)’은 ‘대응표본T-test’에 해당하며, 비모수 분포를 보이는 표본집단을 검정하기 위해 사

용한다. 이는 각 쌍 차이의 부호와 크기에 대한 정보를 토대로 분포를 비교한다. 즉, 같은 모체에서 전과 후를 비교하는 방법이며, 부호검정은 쌍으로 된 관측값 사이의 차이에 대한 부호와 크기를 동시에 고려하는 검정법으로 다양한 분야에서 활용되고 있다(김현철, 2008).

4.4 반복측정분석(Repeated Measures ANOVA)

같은 모체에서 시차를 두고 반복 측정한 실험 결과를 해석하는데 사용하는 추론적 통계방법이다. 반복 측정자료는 대부분 서로 간에 연관성을 가지고 있고, 이 연관성을 무시하고 '대응표본T-test'나 'ANOVA', '회귀분석 등을 실시하면 오류가 증가하게 되는 특징이 있다. 이러한 반복분석을 검정하기 위한 방법은 위에서 설명한 것과 같이 모수방법과 비모수 방법으로 구분되며, '정규성검정' 결과에 따라 검정세부 방법이 달라질 수 있어, '정규성검정'을 선행하지 않을 경우 해석이 달라질 수도 있다(이학식, 2011).

제5절 최적 시료채취 수 산정을 위한 접근

5.1 연속포집장치의 사용 가능성 검정

연소시설에서 배출되는 CH_4와 N_2O의 농도는 ppm 단위로 알려져 있으며, 이들의 농도는 주로 간헐포집방법(Lung sampling)으로 시료를 채취하여 실험실에서 분석한다. 간헐포집방법의 경우, 연소시설 현장 특징으로 인해 야간 시간대에는 시료채취가 불가능하며, 농도 변화가 클 경우 대표성에 문제가 있을 수 있다. 이를 보완하기 위하여 본 연구에서는 야간에도 시료채취가 가능한 연속포집 방법을 사용하여 24시간 동안 CH_4와 N_2O의 농도 변화를 확인하고자 하였다.

동시간대에 실시한 연속포집장치와 간헐포집장치를 이용하여 포집한 시료의 농도 분석결과에 차이가 있는지를 확인하고자 하였다. 간헐포집장치의 농도는 연속포집장치의 포집시간 동안 채취한 시료들의 평균값을 사용하였으며, 전체 실험기간동안 23개의 대응 데이터를 비교하였다.

본 연구에서는 먼저, 시료채취 방법별로 각 성분 농도의 ‘정규성검정’을 통하여 채취시료의 정규성을 확인하였으며, 이를 바탕으로 통계적 방법인 ‘대응표본T-검정’을 통하여 두 채취방법의 결과를 비교하여 연속포집장치의 사용 가능성을 평가하고자 하였다.

5.2 연속포집방법을 사용한 24 hr 측정 농도의 균질성 검정

연속포집방법을 사용하여 24 hr 동안 연소시설에서 배출되는 Non-CO_2 농도에 차이가 있는지 확인하고자 하였다. 농도의 균질성 검정방법은 주간과 야간의 CH_4와 N_2O의 농도 차이가 있는가를 검정하였다.

본 연구에서는 연료를 기준으로 유연탄연소시설, B-C유연소시설, LNG연소시설로 결과를 구분하여 일간 농도의 균질성을 확인하고자 하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 연구 기간 동안, 연속포집방법을 사용하여 주간과 야간 모두 시료를 포집한 날의 결과를 확보하여 분석을 실시하였다. 그 결과, 유연탄연소시설의 경우 총 11쌍의 결과를, B-C유연소시설에서는 2쌍의 데이터를, LNG연소시설에서는 총 4쌍의 데이터를 확보 할 수 있었으며, 이를 이용하여 통계적 검정을 실시하였다.

통계적 검정을 위하여, 각 연료별 연소시설들의 CH_4와 N_2O 농도의 '정규성검정'을 실시하고 이에 맞는 '대응표본T-검정' 및 '윌콕슨부호순위검정'을 통하여 두 결과를 비교하여 평가하였다. 이러한 결과를 바탕으로 하루 동안의 CH_4와 N_2O 농도 변화량을 각 연료별로 확인하여 비교하고자 하였다. 연속포집방법을 사용한 24hr 측정 농도의 균질성 검정 결과는 본 연구의 목적 중 하나인 연소시설에서 최적 시료채취 수를 선정하기 위하여 대상 업체를 선정하는데 이용하였다.

제6절 최적 시료채취 수 도출

연구에서는 측정된 농도의 산포도를 이용하는 ‘누적변이계수방법’과 표본 수 산정 프로그램인 ‘G power방법(G Power; A general power analysis program)’을 이용하여 최적 시료채취 수를 산정하고자 하였다.

6.1 누적변이계수방법

일반적으로 평균과 같은 대표 값을 중심으로 자료의 흩어진 정도를 산포도(dispersion)라 한다. 산포도가 작다는 것은 평균 농도를 중심으로 자료들이 밀집되어 있으며, 변량이 고르다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 변이계수(CV; Coefficient of Variation)를 사용하여 최적 시료 채취 수를 산출하고자 하였다. 변이계수는 표준편차를 평균으로 나눈 값으로 이를 식으로 나타내면 다음 식 (7)와 같다.

$$CV = \frac{S}{\overline{X}} \times 100\,(\%) \tag{7}$$

여기서, $\overline{X}$는 농도값들의 평균을 나타내며, S는 농도값들의 표준편차를 의미한다. 누적변이계수(CV)을 이용한 최적 시료채취 수 산정 방법은 연구기간동안 누적변이계수 값을 횟수에 따라 누적하고, 그 값에 대한 변동 폭을 사용하여 누적변이계수 값이 일정해지는 횟수를 찾아 결정하였다.

6.2 표본수 산정 프로그램 (G Power 방법)

G Power(A general power analysis program)는 다양한 통계분석법(F test, t test, $\chi 2$ test, Z test와 exact test)을 사용하여 간편한 표본 수 산정 및 검정력 계산을 도와주는 프로그램이다. G Power는 사용자가 통계 및 프로그래밍에 대한 지식이 충분하지 않아도 사용할 수 있도록 GUI (graphic user interface) 기법이 적용된 프로그램이다(강현, 2015; Faul et al., 2009; Erdfelder et al., 1996).

가. 대상 시설에서 유효크기 결정

G Power를 이용하여 표본의 크기, 즉, 최적 시료채취 수를 도출하기 위해서는 기존의 연구에서 산정된 유효크기(Effective size)와 분포특성을 이용하여 모집단을 추론하여야 한다. 일반적으로, 유효크기를 결정하는 데는 모평균 농도의 편차를 사용하거나, 모평균의 편차를 추정할 수 있는 표본의 편차 값이 필요하다. 본 연구에서는 대상 연소시설에서 연속포집장치를 사용하여 분석한 농도 값으로 모집단의 분포 특성 및 유효크기를 결정하고자 하였다. 모집단의 추론 분석에는 대상 연소시설에서 연속포집장치를 이용하여 채취한 시료를 사용하였으며, 시료채취 수는 주간과 야간을 모두 합한 총 14개를 확보하여 분석에 사용하였다.

나. 표본크기를 결정하는 이론적 배경

총 표본의 크기는 유의수준(α)과 검정력($1-\beta$), 그리고 차이(δ)의 함수로 표현하게 된다. 즉, α, $1-\beta$, δ가 달라지면, 총 표본의 크기에도 차이가 발생한다. 대부분의 경우, 유의수준은 0.05 로 고정하여 사용하게 됨으로, $1-\beta$, δ에 따라 표본의 크기가 결정되며, δ가 작을수록 표본의 크기는 커진다. 단일 집단에서 평균의 차이(δ)를 결정하고, 이에 따른 표본의 크기를

결정하기 위해서는 결과적으로 아래의 식 (8)과 같은 공식을 사용한다.

$$n = \left[\frac{(Z_{\alpha/2} + Z_{\beta})\sigma}{\delta} \right]^2 \tag{8}$$

따라서, 유의수준과 제2종 오류가 주어졌을 때, 위의 공식은 δ와 σ에 따라 달라지며, δ가 클 경우 표본의 크기는 작아지고 σ가 작다면 표본의 크기도 작아진다(Faul et al., 2009).

다. G Power 검정방법

G Power를 이용한 표본수의 검정방법은 모집단을 추론한 뒤, 아래 일련의 과정으로 선택된 통계기법에 해당되는 유효크기를 계산하고, 표본 수를 도출하는 방법이다.(Faul et al., 2009).

첫째, 정하고자 하는 표본의 검정법을 결정한다. 표본 분포에 근거한 통계검정방법(Exact, F tests, t tests, χ^2 tests, z tests)을 선택하거나 실험디자인에 근거한 통계검정방법(Statistical test) 메뉴를 이용하여 선택한다. 표본 분포에 근거한 통계검정방법은 일반적으로 선행연구 결과를 사용하며, 실험디자인에 근거한 방법은 통계학적 검정을 시행하고자 하는 변수(correlation and regression, means, proportions, variance, generic)를 결정하여 시행하는 방법이다.

둘째, G Power에 사용하기 위해 확보한 변수들(모집단의 평균, 표준편차)을 검정방법에 근거하여 선택하고 입력하여 유효크기를 계산한다.

셋째, 표본 수 산출과 관련된 변수들(검정력 1-β, 유의수준 α, 효과크기, 오차확률비(두 오차의 상대적 심각도를 나타냄; q =β/α)를 선택하여 입력한다.

참고로, G Power는 모집단을 검정하여 표본의 수를 산출하기 위한 프로그램으로, 표본 수 산출과 관련된 변수들을 각각 검정할 수 있는 5가지 방법을 제시하여 사용 할 수 있도록 되어있다. 먼저, ‘A priori방법’은 검정력 1-β, 유의수준 α, 선별하고자 하는 모집단의 효과크기를 이용하여 표본수 N을 산출할 수 있는 방법이다. 두번째 방법인 ‘Compromise방법’은 효과크기, 표본수 N, 오차확률비 q =β/α (두 오차의 상대적 심각도를 나타냄)를 이용하여 유의수준 α, 검정력 1-β를 계산할 수 있는 방법이다. 세번째 ‘Criterion방법’은 검정력 1-β, 효과크기, 표본수를 이용하여 유의수준 α을 계산할 수 있는 방법이다. 넷째, ‘Post-hoc방법’은 유의수준 α, 효과크기, 표본수 N을 이용하여 검정력 1-β을 계산하는 방법이다. 다섯째, ‘Sensitivity방법’는 유의수준 α, 검정력 1-β, 표본수 N을 이용하여 모집단의 효과크기를 계산하는 방법이다. G power는 변수들을 검정할 수 있는 방법을 제공하여, 다양한 모집단 검정을 통해 적정 표본 수 검증이 가능하다.

6.3 최적 시료채취 수의 검증

총 23개의 시료를 간헐포집 방법으로 포집하여 산출한 농도값을 확보하여, 최적 시료채취 수를 검증하고자 하였다. 최적 시료채취 수의 검증은 연속포집장치의 사용 가능성 검정을 통해 두 시료채취방법에 따른 시료 농도가 서로 차이가 없는 것을 확인한 결과를 이용하였으며, 최적 시료채취 수의 검증은 아래와 같은 가정을 사용하였다.

가. 두 가지 시료채취방법을 이용한 시료의 농도는 같다.

나. 간헐포집방법 시료의 농도는 정규분포를 따른다.

다. 최적 시료채취 수 만큼 무작위 추출한 시료들을 통해 산출한 간헐포집방법의 농도 평균을 통계적 기법으로 비교 검증한다.

본 연구에서는 이러한 검증을 통해, 제시한 최적 시료채취 수의 적합성을 간헐포집장치 시료의 농도값을 이용하여 확인하였다.

제4장 연구결과

제1절 Non-CO_2 시료 채취를 위한 사전 연구

1.1 모사가스를 이용한 CH_4와 N_2O의 Tedlar bag 안정성 평가

연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O의 농도는 ppm 단위로 배출 되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 현장시료를 모사하기 위해 CO_2, CH_4와 N_2O가 각각 20%, 10ppm, 10ppm로 들어있는 Primary STD (RIGAS, KOREA)와 99.999 % N_2를 사용하여 제조한 작업용 표준가스로 Tedlar bag의 안정성을 평가였다. 작업용 표준가스는 CH_4를 기준으로 Tedlar bag에 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm의 농도로 제조하여, 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 현장시료 분석에 앞서, 모사가스를 이용하여 시간 경과에 따른 Tedlar bag 안의 농도 변화로 안정성을 평가하여 실험 결과의 정확성을 높이고자 하였다. 모사가스 실험은 제조시점으로부터 각각 0 hr, 24 hr, 72 hr, 144 hr, 240 hr 경과 시점에 각 Tedlar bag의 농도를 분석하여 판단하였다. 본 연구에서 사용한 분석 기기들의 감도는 분석 날짜에 따라 차이가 발생할 수 있다. 따라서, 모든 분석은 분석 일에 제조한 표준가스를 사용하여 검량선을 작성한 후 농도 값을 역산출하였으며, 각각 3번 반복 분석한 평균값을 사용하였다.

가. 모사가스의 CH_4 농도 변화

시간 경과에 따른 모사가스 bag을 반복 측정 분석한 CH_4의 농도는, 모사가스의 농도가 1 ppm의 경우 <표 14>와 같이 240 hr 동안, 평균 0.02 ppm의 농도 변화가 있었으며, 1.92%의 농도 변화율이 발생하였다. 3회 반복분석한 CH_4의 RSE는 0.24~1.58% 범위를 보였으며, 2% 미만으로 큰 차이를 보이지 않았다.

<표 14> 모사가스 bag의 CH_4 농도 변화(1 ppm)

(단위; ppm)

구분	경과시간					농도 변화	
	0[a]	24	72	144	240[b]	농도 차이*	변화율**
1	1.04	0.99	1.02	0.99	1.00	0.04	3.85%
2	1.03	1.03	1.03	1.02	1.02	0.01	0.97%
3	1.03	1.01	1.00	1.02	1.05	0.02	1.94%
Mean	1.04	1.01	1.02	1.01	1.02	0.02	1.92%
SE	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	-	-
RSE (%)	0.24	1.17	0.86	0.88	1.58	-	-

[a] 초기 측정농도

[b] 240 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

모사가스의 농도가 5 ppm일 경우에는 <표 15>와 같이 240 hr 동안 평균 0.03 ppm의 차이가 발생하여, 0.61%의 농도 변화율이 확인되었다. 이러한 농도 변화율은 1 ppm의 농도 변화율인 1.92% 보다 작게 나타났다. RSE의 결과도 5 ppm은 0.19~0.32% 범위로 나타나, 1 ppm의 0.24~1.58% 보다 작은 수치를 기록하였다.

<표 15> 모사가스 bag의 CH_4 농도 변화(5 ppm)

(단위; ppm)

구분	경과시간					농도 변화	
	0[a]	24	72	144	240[b]	농도 차이*	변화율**
1	4.91	4.89	4.92	4.88	4.88	0.03	0.61%
2	4.96	4.94	4.94	4.91	4.92	0.04	0.81%
3	4.93	4.94	4.95	4.92	4.93	0.00	0.00%
Mean	4.94	4.92	4.94	4.91	4.91	0.03	0.61%
SE	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	-	-
RSE (%)	0.30	0.32	0.19	0.23	0.32	-	-

[a] 초기 측정농도

[b] 240 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

동일 기간 동안 모사가스 농도 10 ppm을 분석한 경우의 결과는 <표 16>과 같다. 240 hr 동안 평균 농도의 차이는 0.05 ppm가 발생하고 0.50%의 농도 변화율이 나타나, 농도 변화율은 5 ppm의 모사가스 변화율인 0.61%와 비슷한 수준으로 나타났다. RSE의 결과는 0.04~0.20% 범위로, 1 ppm의 0.24~1.58%나 5 ppm의 0.19~0.32% 보다 작아, 모사가스의 농도가 클수록 RSE도 크게 타났다.

<표 16> 모사가스 bag의 CH_4 농도 변화(10 ppm)

(단위; ppm)

구분	경과시간					농도 변화	
	0[a]	24	72	144	240[b]	농도 차이*	변화율**
1	10.03	9.98	10.06	10.00	10.04	0.01	0.10%
2	10.03	10.04	10.10	10.03	10.09	0.06	0.60%
3	10.02	10.04	10.10	10.03	10.11	0.09	0.90%
Mean	10.03	10.02	10.09	10.02	10.08	0.05	0.50%
SE	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	-	-
RSE (%)	0.04	0.18	0.13	0.11	0.20	-	-

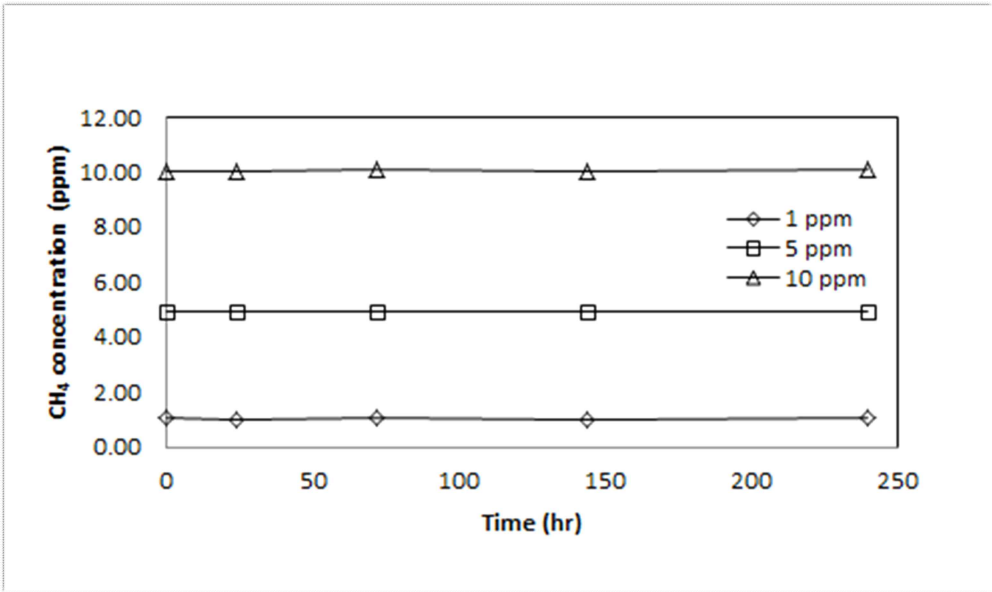
[a] 초기 측정농도

[b] 240 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

농도 변화가 5% 이내일 경우 일반적으로 안정적인 것으로 판단할 수 있다. 모사가스를 이용한 시간 경과에 따른 CH_4 농도 변화는 <그림 8>에서 보는 것과 같이 모사가스의 초기 CH_4 농도와 관계없이 240 hr 동안 5% 이내로 안정한 것으로 판단 할 수 있다.



<그림 8> 시간 경과에 따른 모사가스 CH_4 농도 변화

나. 모사가스의 N_2O 농도 변화

시간 경과에 따라 모사가스 Tedlar bag을 반복 측정 분석한 결과, N_2O의 농도는 모사가스의 농도에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. 모사가스의 농도가 1 ppm인 경우는 <표 17>에서 보는 것과 같이, 240 hr 동안 평균 0.20 ppm의 차이가 발생하였으며, 농도 변화율은 20.20%로 나타났다. RSE는 0.14~1.54%의 범위를 보였으며, 2% 미만으로 분석 값들은 큰 차이를 보이지 않았다.

<표 17> 모사가스 bag의 N_2O 농도 변화(1 ppm)

(단위; ppm)

구분	경과시간					농도 변화	
	0[a]	24	72	144	240[b]	농도 차이*	변화율**
1	0.99	1.04	1.00	0.96	0.77	0.22	22.22%
2	0.99	1.04	0.98	0.91	0.81	0.18	18.18%
3	0.99	1.03	0.97	0.94	0.79	0.20	20.20%
Mean	0.99	1.04	0.98	0.94	0.79	0.20	20.20%
SE	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	-	-
RSE (%)	0.14	0.30	0.92	1.52	1.54	-	-

[a] 초기 측정농도

[b] 240 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

모사가스의 농도가 5 ppm의 경우는 <표 18>과 같이, 240 hr 동안 평균 0.65 ppm의 차이로 12.95%의 변화가 있었다. 이러한 농도 변화율은 1 ppm의 농도 변화율인 20.20% 보다는 작았으며, 5 ppm의 RSE는 0.06~0.50%로 1 ppm의 0.14~1.54% 보다도 작은 것으로 나타났다.

<표 18> 모사가스 bag의 N_2O 농도 변화(5 ppm)

(단위; ppm)

구분	경과시간					농도 변화	
	0[a]	24	72	144	240[b]	농도 차이*	변화율**
1	5.01	5.04	4.75	4.36	4.32	0.69	13.77%
2	5.02	5.06	4.78	4.36	4.39	0.63	12.55%
3	5.01	5.07	4.78	4.39	4.39	0.62	12.38%
Mean	5.02	5.06	4.77	4.37	4.37	0.65	12.95%
SE	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	-	-
RSE (%)	0.06	0.16	0.23	0.25	0.50	-	-

[a] 초기 측정농도

[b] 240 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

모사가스 농도가 10 ppm의 경우는 <표 19>와 같이, 240 hr 동안 평균 0.67 ppm의 차이로 7.51%의 변화가 발생하여, 5%를 넘는 농도의 변화가 있는 것으로 판단된다. 10 ppm의 RSE는 0.16~0.49%로, 1 ppm의 0.14~1.54%보다는 작고, 5 ppm의 0.06~0.50%와 비슷한 수준으로 나타났다.

<표 19> 모사가스 bag의 N_2O 농도 변화(10 ppm)

(단위; ppm)

구분	경과시간					농도 변화	
	0[a]	24	72	144	240[b]	농도 차이*	변화율**
1	9.99	9.93	9.59	8.91	9.24	0.75	7.51%
2	10.02	9.94	9.68	8.95	9.34	0.68	6.79%
3	9.97	9.99	9.69	8.96	9.39	0.58	5.82%
Mean	9.99	9.96	9.65	8.94	9.32	0.67	6.71%
SE	0.02	0.02	0.03	0.01	0.05	-	-
RSE (%)	0.16	0.19	0.32	0.15	0.49	-	-

[a] 초기 측정농도

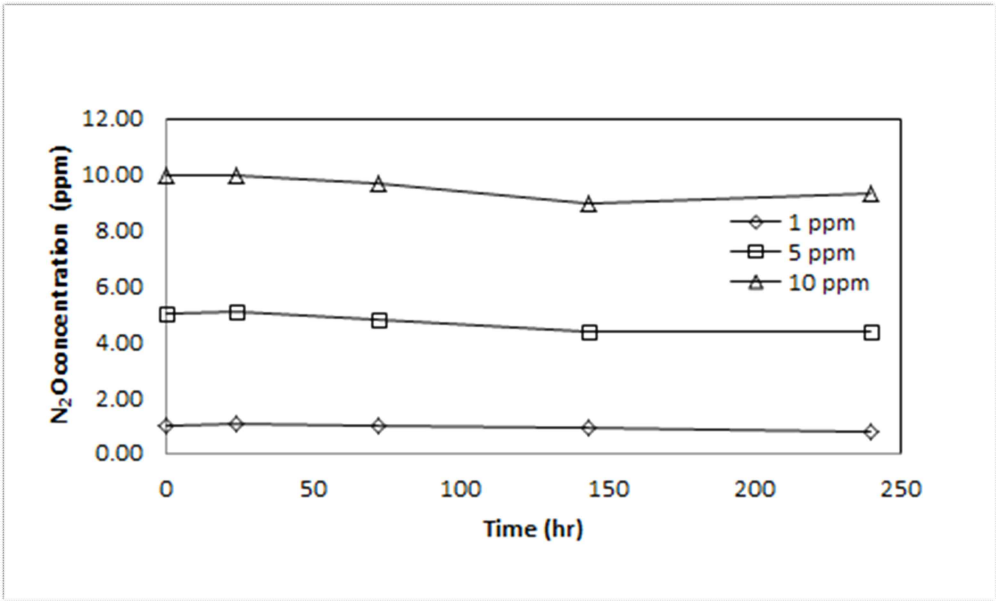
[b] 240 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

시간 경과에 따른 N_2O의 농도 변화를 나타낸 것은 <그림 9>와 같다. 그래프를 통해 농도가 변화는 시점을 확인한 결과, N_2O의 농도는 144 hr까지의 농도 변화는 작으나, 이후 시점부터 농도가 변화가 있는 것으로 확인되었으며, 모사가스의 농도가 높을수록 bag 안에서의 농도 변화폭도 증가하는 것으로 판단할 수 있었다. 144 hr 경과후, 1 ppm의 모사가스는 5.3%의 시료 농도 변화율을, 5 ppm 은 12.8%, 10 ppm은 10.5%의 농도 변화율을 보였다.

이번 실험을 통하여, 저농도 시료의 경우, 최대 144 hr 동안 보관이 가능하나, 고농도 시료를 분석할 경우, 144 hr 경과한 N2O 시료는 주의가 필요함을 알 수 있다. 본 연구의 대상인 연소시설의 배기가스 중 N_2O 농도는 대략 1 ppm 수준인 것으로 알려져 있어, 144 hr 이내에 시료를 분석한다면 결과 값의 오차는 적을 것으로 예상되었다.



<그림 9> 시간 경과에 따른 모사가스 N_2O 농도 변화

다. CH_4와 N_2O 모사가스를 통한 채취 시료 bag의 최대 보관기간.

모사가스를 이용하여 Bag의 안정성을 평가한 결과, CH_4는 240 hr 동안 보관하는 것이 가능한 것으로 판단되었으며, N_2O의 경우, 저농도 시료를 대상으로 한다면 144 hr 이전에 농도를 분석이 필요할 것으로 확인되었다. 따라서 모사가스 실험 결과, Non-CO_2인 CH_4와 N_2O를 연소시설에서 동시에 채취하여 분석을 시도하기 위해서는 시료 채취시점부터 144 hr 안에 분석을 마쳐야 결과 값을 신뢰할 수 있을 것으로 판단된다.

1.2 현장시료를 이용한 CH_4와 N_2O의 Tedlar bag 안정성 평가

모사가스를 사용한 실험은 CO_2, CH_4와 N_2O만 포함한 bag을 사용하여 농도별 변화율을 분석하였다. 그러나 현장시료의 경우 3가지 온실가스 이외에 타 성분들이 같이 존재하여 서로 영향을 미칠 가능성이 있다. 따라서 본 연구에서는 유연탄연소시설, LNG연소시설의 현장시료 1개씩을 확보하여 시간 경과(24 hr, 96 hr, 144 hr, 192 hr)에 따라 CH_4와 N_2O의 농도가 얼마나 변화하는지 확인하였다. 현장시료의 경우, 채취해온 당일 분석이 불가능하여 시료 채취 시점으로부터 24 hr 후에 실험을 시작하여 분석하였다.

가. 현장시료의 CH_4 농도 변화

현장시료를 이용하여 bag 안에서 시간 경과에 따른 CH_4 농도 변화는 모사가스의 실험방법과 같이 유연탄연소시설과 LNG연소시설의 배출농도를 3회 반복 분석 하여 결과를 나타내었다.

시간에 따른 LNG연소시설의 CH_4 농도 변화는 <표 20>에서 보는 것과 같이, 초기농도의 평균은 2.01 ppm, 192 hr 경과 후의 평균 농도도 2.01 ppm으로 차이가 없는 것으로 나타났다. LNG연소시설의 RSE 값은 0.14~1.32% 범위를 보여 2% 미만으로 분석 값들이 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며, 1 ppm의 모사가스 RSE(0.24~1.58%)와 비슷한 것으로 판단되었다.

<표 20> LNG연소시설 시료의 bag 안 CH_4 농도 변화

(단위; ppm)

구분	경과시간				농도 변화	
	24[a]	96	144	192[b]	농도 차이*	변화율**
1	1.99	1.99	1.97	1.96	0.02	1.26%
2	2.07	1.99	1.99	2.03	0.0.4	1.93%
3	1.98	2.00	1.98	2.03	0.04	2.17%
Mean	2.01	1.99	1.98	2.01	0.00	0.00
SE	0.03	0.00	0.01	0.02	-	-
RSE (%)	1.32	0.14	0.35	1.10	-	-

[a] 24 hr 경과 후 측정농도

[b] 192 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

CH_4의 초기 평균 농도가 0.33 ppm으로 LNG연소시설보다 농도가 낮았던 유연탄연소시설의 경우는 <표 21>과 같이 192 hr 경과 후 평균 농도가 0.35 ppm으로 0.02 ppm의 차이가 발생하고 6.06%의 농도 변화가 있는 것으로 나타났다. 유연탄연소시설의 RSE 값은 0.50~1.65%로 범위를 보여 LNG 연소시설이나 1 ppm 모사가스의 RSE와 비슷한 수준을 나타냈다.

<표 21> 유연탄연소시설 시료의 bag 안 CH_4 농도 변화

(단위; ppm)

구분	경과시간				농도 변화	
	24[a]	96	144	192[b]	농도 차이*	변화율**
1	0.32	0.32	0.34	0.35	0.03	9.37
2	0.33	0.33	0.34	0.35	0.02	6.06
3	0.33	0.34	0.34	0.34	0.01	3.03
Mean	0.33	0.33	0.34	0.35	0.02	6.06
SE	0.00	0.01	0.00	0.00	-	-
RSE (%)	0.52	1.65	0.50	0.76	-	-

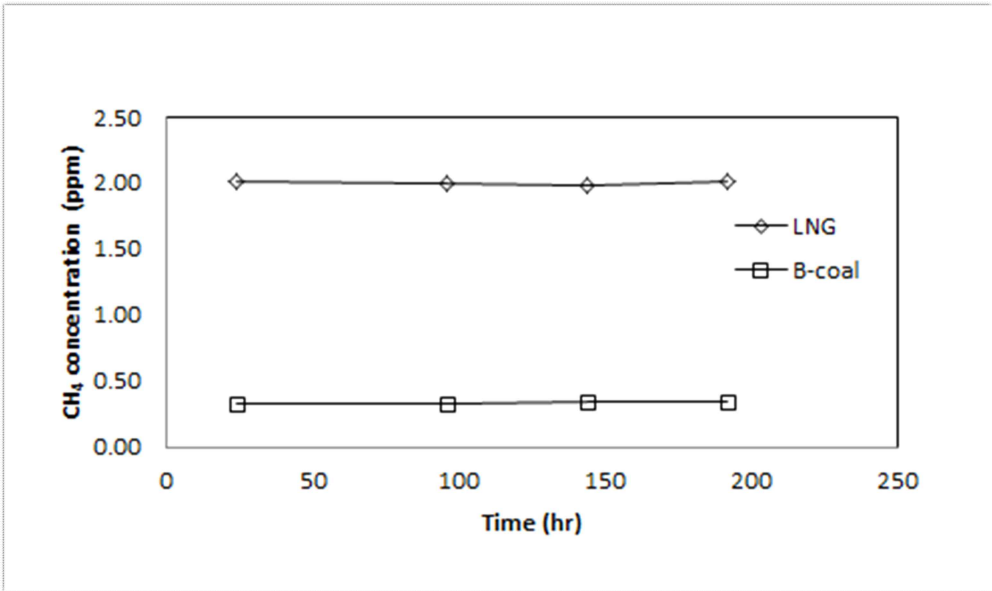
[a] 24 hr 경과 후 측정농도

[b] 192 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

이러한 결과를 시간 경과에 따른 그래프로 확인하면, <그림 10>에서 보는 것과 같이 LNG연소시설의 평균 농도는 약 2.00 ppm, 유연탄연소시설의 평균 농도는 약 0.33 ppm으로 약 6배의 차이가 나타나, 사용연료에 따라 농도 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 시간 경과에 따른 현장시료의 CH_4 농도 변동폭은 <그림 10>에서 보는 것과 같이 크지 않고, 192 hr 동안 농도 변화는 거의 없는 것으로 보인다. 그러나 이번 분석은 낮은 농도의 시료를 대상으로 한 것으로, 이 결과만으로 두 연소시설에서 포집한 시료의 안정성을 평가하기는 어렵다.



<그림 10> Bag 안에서 현장시료의 CH_4 농도 변화

본 연구에서는 현장시료별로 시간에 따른 CH_4농도의 변화를 확인하기 위하여 '반복측정분석(Repeated Measures ANOVA)'을 사용하여 검정하였다. '반복측정분석'은 동일개체에 대해, 시간의 흐름에 따라 여러 번 해당결과를 반복하여 측정한 자료를 분석하는데 사용하는 통계기법이다. 실험결과의 반복측정분석을 실시하기 위하여 CH_4를 대상으로 '구형성검정'을 실시하였다. 구형성 가정이란 반복적으로 측정되는 자료들의 시차에 따른 분산이 동일하다는 가정을 말하는 것으로, '구형성검정' 결과에 따라 분석방법이 '모수방법'과 '비모수방법'으로 나누어지게 된다. 이때의 가설은 다음과 같다.

귀무가설(H_o); 구형성 가정을 만족한다 ($P \geq 0.05$)
대립가설(H_1); 구형성 가정을 만족하지 않는다($P<0.05$)

이러한 가정으로 '구형성검정' 결과는 <표 22>과 같이, 유의수준 값이 0.333으로 0.05보다 큰 것으로 나타나 귀무가설을 기각할 수 없어 현장시료의 CH_4 농도는 구형성 가정을 만족하는 것으로 판단하였다.

<표 22> 시간 경과에 따른 현장시료의 CH_4 농도 구형성검정

구분	Mauchly의 W	자유도	유의확률	Epsilona		
				Greenhouse -Geisser	Huynh-Feldt	하한값
시간	0.110	5	0.333	0.643	1.000	0.333

따라서, CH_4 농도의 변화 검정은 '개체내효과검정' 을 실시하여 시간에 따른 농도 변화를 확인하였다. '개체내효과검정' 에 사용되는 귀무가설과 대립가설은 아래와 같다.

귀무가설(H_o); 시간의 흐름에 따라 농도의 변화가 없다.
대립가설(H_1); 시간의 흐름에 따라 농도의 변화가 있다

구형을 만족한 CH_4의 시간 경과에 따른 농도 변화를 '개체내효과검정' 으로 확인한 결과, <표 23>에서 보는 것과 같이 유의확율(P) 값이 모든 검정 방법에서 0.05 이상으로 '시간 경과에 따른 농도 변화가 없다' 는 귀무가설을 기각할 수 없었다.

<표 23> 시간에 따른 현장시료의 CH_4 농도 변화 검정

효과		제 Ⅲ 유형 제곱합	자유도	평균 제곱	F	유의확률
시간 * CH_4농도	구형성 가정	0.002	3	0.001	1.436	0.281
	Greenhouse -Geisser	0.002	1.928	0.001	1.436	0.294
	Huynh-Feldt	0.002	3.000	0.001	1.436	0.281
	하한값	0.002	1.000	0.002	1.436	0.297

* F는 표본분산의 비

검정결과 유연탄연소시설과 LNG 연소시설에서 bag으로 포집한 CH_4 의 농도는 192 hr 동안 95% 신뢰구간에서 변화가 없는 것으로 판단되었다.

나. 현장시료의 N_2O 농도 변화

현장시료를 이용하여 bag 안에서 시간 경과에 따른 N_2O 농도 변화 또한 모사가스의 실험방법과 같이 유연탄연소시설과 LNG연소시설의 배출농도를 3회 반복 분석 하여 나타내었다.

시간에 따른 LNG연소시설의 CH_4 농도 변화는 <표 24>에서 보는 것과 같이, 초기농도의 평균은 0.34 ppm, 192 hr 경과 후의 평균 농도도 0.23 ppm으로 약 0.11 ppm의 차이가 있었다. LNG연소시설의 RSE 값은 0.79~3.04% 범위를 보였으며, 1 ppm의 모사가스 RSE(0.14~1.54%) 보다 높았다.

<표 24> LNG연소시설 시료의 bag 안 N_2O 농도 변화

(단위; ppm)

구분	경과시간				농도 변화	
	24[a]	96	144	192[b]	농도 차이*	변화율**
1	0.34	0.32	0.36	0.23	0.11	32.25
2	0.35	0.34	0.37	0.21	0.13	38.15
3	0.34	0.37	0.35	0.24	0.10	30.09
Mean	0.34	0.34	0.36	0.23	0.11	32.35
SE	0.00	0.01	0.00	0.01	-	-
RSE (%)	0.79	3.68	1.27	3.04	-	-

[a] 24 hr 경과 후 측정농도

[b] 192 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

시간에 따른 유연탄연소시설의 CH_4 농도 변화는 <표 25>에서 보는 것과 같이, 초기농도의 평균은 0.34 ppm, 192 hr 경과 후의 평균 농도도 0.44 ppm으로 약 0.10 ppm의 차이가 있었다. 유연탄연소시설의 RSE는 0.34~0.53% 범위를 보였으며, 1 ppm의 모사가스 RSE(0.14~1.54%)와 비슷한 수준으로 나타났다.

<표 25> 유연탄연소시설 시료의 bag 안 N_2O 농도 변화

(단위; ppm)

구분	경과시간				농도 변화	
	24[a]	96	144	192[b]	농도 차이*	변화율**
1	0.36	0.43	0.54	0.45	0.09	25.84
2	0.33	0.46	0.52	0.44	0.10	30.93
3	0.33	0.45	0.52	0.44	0.11	32.13
Mean	0.34	0.45	0.53	0.44	0.10	29.41
SE	0.01	0.01	0.01	0.00	-	-
RSE (%)	2.23	2.10	1.19	0.73	-	-

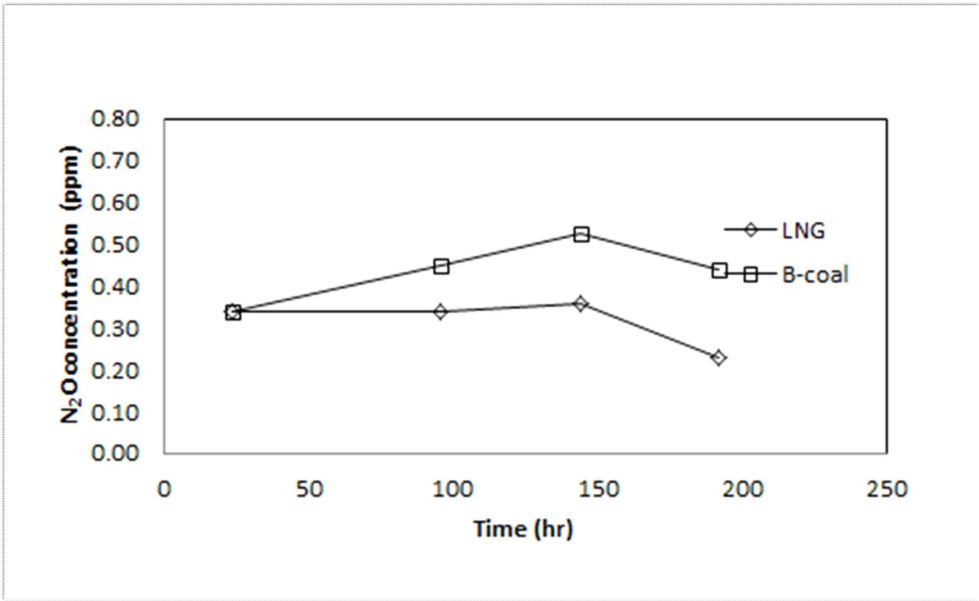
[a] 24 hr 경과 후 측정농도

[b] 192 hr 경과 후 측정농도

* 농도 차이(ppm) = | a-b |

** 변화율(%) = ((| a-b |)/a)×100

두 연소시설의 평균 농도 값을 <그림 11>에서 비교하면, LNG연소시설은 평균 0.32 ppm, 유연탄연소시설은 0.44 ppm으로 CH_4보다 농도의 차이는 크지 않았으며, 시간 경과에 따른 bag 안에서의 농도 변화는 CH_4와 달리 차이가 있었다. N_2O의 농도가 변화하는 시점을 <그림 11>에서 확인하면, 유연탄연소시설의 경우 96 hr 경과 후에도 농도의 변화가 있어 연소시설의 연료별로 농도 변화 정도에 차이가 있는 것으로 판단된다.



<그림 11> Bag 안에서 현장시료의 N_2O 농도 변화

그러나 본 연구의 N_2O 농도는 매우 낮은 농도로 존재하여 단순비교한 값으로 설명하는 것에는 한계가 있다. 따라서, CH_4의 경우와 같이 반복측정분석을 통하여 시간에 따른 농도 변화를 확인하고자 하였다. 이를 위해 N_2O의 농도도 먼저 '구형성검정' <표 26>과 같이 실시하였으며, 그 결과, 유

의수준이 0.05 이상인 0.102로 귀무가설를 기각할 수 없어 구형성을 만족하는 것으로 판단하였다.

<표 26> 시간에 따른 현장시료의 N_2O 농도 구형성검정

개체-내 효과	Mauchly의 W	자유도	유의확률	Epsilona		
				Greenhouse -Geisser	Huynh-Feldt	하한값
시간	0.028	5	0.102	0.458	0.794	0.333

이에 따라, N_2O의 농도 분석결과도 '개체내효과검정'을 실시하여 시간에 따른 농도 변화를 확인하고자 하였다. 이 때의 가정은 CH_4의 경우와 같으며, 검정결과는 <표 27>와 같았다. <표 27>에서 보는 것과 같이, 시간의 흐름에 따라 N_2O농도의 변화가 있는 가를 검정한 결과 유의확률이 0.05보다 작아 변화가 있는 것으로 판단 할 수 있었다.

<표 27> 시간에 따른 현장시료의 N_2O 농도 변화 검정

구분		제 Ⅲ 유형 제곱합	자유도	평균 제곱	F	유의확률
시간 * N_2O농도	구형성 가정	0.039	3	0.013	71.144	0.000
	Greenhouse-Geisser	0.039	1.375	0.028	71.144	0.000
	Huynh-Feldt	0.039	2.382	0.016	71.144	0.000
	하한값	0.039	1.000	0.039	71.144	0.000

* F는 표본분산의 비

그러나 시간과 N_2O의 교호작용(Interaction)이 있는 경우, 일반적으로 시

간효과에 따른 결과를 그대로 해석 하는 것은 매우 위험하다. 이를 검정하기 위해서는 일반적으로 ‘T-test’나, ‘ANOVA’를 각 시점별로 (본 연구의 경우 4번) 수행하거나, ‘개체내대비검정(Tests of Within-Subjects Contrasts)’을 실시하여 확인한다. 본 연구에서는 ‘개체내대비검정’을 통하여 시간 경과에 따른 N_2O 농도 변화를 확인하였다. 이 방법은 모형을 검정하여 모형이 선형인지 아닌지의 결과로, 이들의 농도가 시간에 따라 점점 줄어들거나, 늘어나는지를 확인 할 수 있다. 이 방법의 가정은 다음과 같다.

귀무가설(H_o); 결과는 모형을 따르지 않는다.
대립가설(H_1); 결과는 모형을 따른다.

여기서, 모형이 선형만 유의하고, 2차(Quadratic), 3차(Cubic) 함수와 유의성이 없으면, 그 모형은 선형 모형을 의미하며, 모두 유의하지 않다면, 시간의 흐름에 따라 변화가 거의 없이, 랜덤하게 값이 변화하는 것을 의미한다.

<표 28>의 검정결과 연료별로 연소시설에서 채취한 시료의 Tedlar bag안 N_2O 농도는 변화는 유의확률이 0.05 이하로 선형과 2차 모형을 따르는 것으로 판단되었다. 즉, 192 hr 동안, bag 안에서의 N_2O농도는 변화가 있는 것으로 판단되었다.

<표 28> 시간에 따른 현장시료의 N_2O 농도 모형검정

구분		제 Ⅲ 유형 제곱합	자유도	평균 제곱	F	유의확률
시간 * N_2O농도	선형모형	0.037	1	0.037	1021.722	0.000
	2차모형	0.001	1	0.001	11.830	0.026
	3차모형	0.000	1	0.000	0.161	0.708

* F는 표본분산의 비

본 연구는 시료의 안전한 보관기간을 결정하는데 목적을 두고 시행되었다. 이에 따라 통계학적으로 농도의 변화가 없는 최소 시간을 분석하기 위하여 측정시간을 줄여가며 '반복측정분석'을 실시하였으며, 24 hr 이후에 농도를 분석한 가장 가까운 시간인 96 hr 경과 후 농도에 변화가 있는지를 확인하였다. <표 29>에는 N_2O 농도 변화 검정을 위해, '구형성검정' 결과를 제시하였다.

<표 29> 96 hr 동안 현장시료의 N_2O 농도 구형성검정

구분	Mauchly의 W	자유도	유의확률	Epsilona		
				Greenhouse -Geisser	Huynh-Feldt	하한값
시간	0.063	2	0.016	0.516	0.707	0.500

96 hr 동안의 N_2O의 농도는 검정결과 유의확률이 0.016으로 0.05보다 작아 구형성을 만족하지 않았으며, 이에 따라 '다변량검정' 결과를 통해 측정된 농도들의 차이가 있는지를 <표 30>과 같이 검정하였다. 참고로 '다변량검정'의 결과는 아래와 같은 가정을 판단하기 위해 사용한다.

귀무가설(H_o); 시간의 흐름에 따라 농도의 변화가 없다.
대립가설(H_1); 시간의 흐름에 따라 농도의 변화가 있다

<표 30>의 검정결과, 모든 검정방법에 따른 유의확률이 0.05 이하로 귀무가설을 기각할 수 있었다. 즉, 결과적으로, 96 hr 안에서도 두 현장시료 모두 bag 안에서 농도의 변화가 있는 것으로 판단되었다.

<표 30> 96 hr 동안 시간에 따른 현장시료의 N_2O 농도 변화 검정

구분		제 III 유형 제곱합	자유도	평균 제곱	F	유의확률
시간 * N_2O농도	Pillai의 트레이스	0.999	1074.813	2	3	0.000
	Wilks의 람다	0.001	1074.813	2	3	0.000
	Hotelling의 트레이스	716.542	1074.813	2	3	0.000
	Roy의 최대근	716.542	1074.813	2	3	0.000

* F는 표본분산의 비

다. 현장시료 채취 시 시료를 bag에 보관 가능한 시간

CH_4의 경우는 현장시료로 분석한 결과도 모사가스의 결과(240 hr)와 같이, 연구기간인 192 hr 동안 보관하는 것이 가능한 매우 안정적인 물질로 확인되었다.

N_2O의 경우, 모사가스를 이용한 실험 결과 144 hr 이전까지 보관이 가능한 것으로 판단되었으나, 현장시료 실험 결과 96 hr에서도 bag 안에서 농도의 변화가 발생하는 것으로 판단되었다. 따라서 시료를 96 hr 이상 보관 후의 분석한 농도값은 신뢰하기가 어려운 것으로 판단된다.

1.3 Tedlar bag안에서 CH_4와 N_2O 농도 변화 관련 선행연구와 비교

Bag을 이용한 온실가스의 포집과 분석을 위한 기초연구 중 하나인, 시료들의 안정성을 평가한 연구는 많지 않다. 선행연구는 대부분 모사가스를 사용하여 진행되었으며, CO_2를 대상으로 진행한 연구와 CH_4를 대상으로 연구 등이 있다(조창상 등, 2011; 정재학 등, 2006). 이들 연구의 결과에 따르면, CO_2는 매우 안정적인 물질로 Tedlar bag을 이용하여 모사가스를 보관할 경우 15일까지 5% 이하의 농도 변화를 보이는 것으로 확인 되었으며, CH_4의 경우는 36 hr까지 안정적인 것으로 확인되었다. 또 다른 선행연구로는 CH_4와 N_2O의 모사가스를 이용하여 짧은 기간(72hr)을 대상의 연구로, 72 hr 보관시 N_2O의 유실율이 최대 5%인 결과를 도출하였다 (한국표준과학연구원, 2010).

본 연구는 선행연구에서 대상 성분(CH_4와 N_2O)과 보관시간을 확장시켜 진행한 것으로 결과는 다음과 같았다. CH_4는 매우 안정적인 물질로 연구의 설계 최대 시간인 240 hr동안 보관이 가능하였으며, 현장시료를 이용한 결과에서도 최대 시간동안 농도의 변화 없이 보관이 가능하였다. N_2O의 경우, 모사가스 실험결과에서는 시료가 저농도의 경우 최대 144 hr 동안 시료의 보관이 가능할 것으로 판단되었으나, 연소시설의 현장시료로 검정한 결과 96 hr 이전에 농도의 변화가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과의 차이는 모사가스의 경우, N_2, CO_2, CH_4, N_2O만 함유하고 있는 시료가 사용 되었으나, 현장시료의 경우 다른 성분들이 같이 포함되어 발생된 것으로 추정된다. 연소시설의 배출가스에는 NOx, SOx, VOCs 등을 포함한 물질들이 함께 존재하는 것으로 알려져 있다(홍지형 등, 2005). 특히, 이러한 물질 중 반응성이 매우 큰 VOCs는 NOx 존재 하에 광화학오존의 전구 물질로 작용하며, 자외선에 의한 산화반응으로 라디칼을 생성하기도 한다(손장호, 2006). 따라서, 운반과 보관 시 자외선 차단 미비 등으로 인해, N_2O와

반응 할 수 있을 것으로 추정된다.

결과적으로 bag 안에서의 안정성을 평가하기 위한 사전연구를 실시한 결과 채취해 온 시료는 가능한 바로 분석하여야 하며, 최대 보관기간이 92 hr을 넘기지 않아야 한다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 CH_4와 N_2O를 동시에 분석하였으므로, 시료 채취시점부터 가능한 48 hr 안에 농도 분석을 시행하였으며, 부득이한 경우에도 96 hr을 넘기지 않고 분석을 완료하여 분석 값을 신뢰 할 수 있도록 하였다.

제2절 최적 시료채취 수를 도출하기 위한 접근

2.1 연속포집장치의 사용 가능성 검정

일반적으로 연소시설에서 배출하는 Non-CO_2농도는 ppm 단위로, 농도가 높지 않으며, 간헐포집방법으로 시료를 채취하여 실험실에서 분석한다. 간헐포집방법의 경우 시료채취를 위해서는 실험자가 항시 대기해야 한다는 단점이 있으며, 현장시설의 접근이 물리적으로 어려운 경우 시료채취가 불가능한 단점이 있다. 본 연구에서는 24 hr 동안의 CH_4와 N_2O 농도 변화를 확인하고, 이를 통해 최적 시료채취 수를 결정하고자 하였다. 따라서, 간헐포집방법 보다는 다른 시료채취방법이 필요한 것으로 판단하였다.

본 연구에서는 24 hr 동안 CH_4와 N_2O 농도의 변화를 살펴보기 위하여 연속포집장치를 이용하고자 하였다. 연속포집방법은 선행연구인 폐기물소각시설의 온실가스 배출량 산정방법 비교 연구에서 사용한 경험이 있으나, 연소시설에서 사용한 경험은 없었다. 따라서, 본 연구에서는 연속포집방법과 간헐포집방법으로 채취한 시료의 분석결과를 비교하여 연속포집장치의 사용가능성을 평가하고자 하였다.

연속포집장치의 사용 가능성을 검정하기 위하여, 두 가지 시료채취 방법을 동시에 설치하여 시료를 포집하였다. 즉, 간헐포집장치를 사용하여 시료채취가 가능한 주간에 동일한 굴뚝에서 간헐포집장치와 연속포집장치를 동시에 설치하여 시료를 포집하였다. 간헐포집방법의 경우, 연속포집방법에 대응하는 시간대에 채취한 시료들의 농도 값을 평균 내어 일대일 대응이 가능하도록 데이터를 가공하여 사용하였으며, 결과적으로 한 개의 모체에 두개의 표본 집단이 산출 될 수 있도록 하였다.

그 결과, 간헐포집 시료의 평균값과 연속포집 시료의 결과는 일대일로 대응하는 23개의 데이터 쌍을 확보할 수 있었다. 일대일 대응이 가능한 CH_4

데이터 쌍은 <표 31>에서 보는 바와 같으며, 연소시설에서 배출되는 CH_4 농도는 0.08 ppm ~ 1.17 ppm 사이에 분포하였다. 데이터 쌍을 비교한 결과, 연속포집장치의 농도가 더 높았던 경우는 13번이 있었으며, 각 채취방법의 농도 평균은 연속포집(0.43 ppm)이 간헐포집(0.45 ppm) 보다 낮았다. 간헐포집 농도와 연속포집 농도 값의 분산은 모두 0.05 ppm, 표준편차는 0.22 ppm으로, 두 채취방법에 의한 CH_4 농도의 평균값은 서로 다르나, 분산과 표준편차는 차이가 없는 것을 확인 할 수 있었다.

<표 31> 시료채취 방법에 따른 CH_4 농도 비교

비교 차수	채취방법구분 (단위: ppm)		* 농도 차이 (%)
	간헐포집농도(A)	연속포집농도(B)	
1	0.28	0.39	-39.3
2	0.29	0.39	-34.5
3	0.80	0.41	48.8
4	0.84	0.25	70.2
5	0.25	0.26	-4.00
6	0.37	0.25	32.4
7	0.34	0.32	5.88
8	0.33	0.25	24.2
9	0.31	0.23	25.8
10	0.33	0.38	-15.2
11	0.24	0.42	-75.0
12	0.36	0.34	5.56
13	0.35	0.36	-2.86
14	0.38	0.38	0.00
15	0.75	0.78	-4.00
16	0.78	0.43	44.9
17	0.43	0.65	-51.2
18	0.39	0.61	-56.4
19	0.40	0.42	-5.00
20	0.77	1.17	-51.9
21	0.48	0.52	-8.33
22	0.81	0.59	27.2
23	0.08	0.11	-37.5
평균	0.45	0.43	**29.14
최소값	0.08	0.11	0.00
최대값	0.84	1.17	75.00
표준편차	0.22	0.22	22.90

* 농도 차이$(\%) = \frac{(A-B)}{A} \times 100$

** 농도 차이 평균$(\%) = \frac{|A-B|}{A} \times 100$

일대일 대응이 가능한 N_2O 데이터 쌍은 <표 32>에서 보는 바와 같으며, 연소시설에서 배출되는 농도는 0.24 ppm ~ 1.15 ppm 사이에 분포하였다. 총 23개 데이터 쌍을 비교한 결과 간헐포집 농도가 연속포집 농도보다 높았던 결과는 총 12번으로 더 많은 빈도를 차지하였으며, 각 채취방법에 따른 농도의 평균은 간헐포집(0.44 ppm)이 연속포집(0.53 ppm) 보다 낮아 CH_4와 비슷한 양상을 보였다. N_2O의 표준편차는 간헐포집이 0.15 ppm으로 나타나, 연속포집의 0.25 ppm에 비해 작게 나타나, CH_4와는 다른 양상을 보였다.

<표 32> 시료채취 방법에 따른 N_2O 농도 비교

비교 차수	채취방법구분 (단위: ppm)		* 농도 차이 (%)
	간헐포집농도(A)	연속포집농도(B)	
1	0.45	0.69	-53.3
2	0.42	1.15	-174
3	0.33	1.23	-273
4	0.30	0.28	6.67
5	0.38	0.35	7.89
6	0.61	0.50	18.0
7	0.55	0.53	3.64
8	0.49	0.55	-12.2
9	0.20	0.43	-115
10	0.23	0.46	-100
11	0.67	0.49	26.9
12	0.55	0.68	-23.6
13	0.72	0.55	23.6
14	0.76	0.46	39.5
15	0.42	0.68	-61.9
16	0.42	0.59	-40.5
17	0.29	0.30	-3.45
18	0.29	0.22	24.1
19	0.25	0.24	4.00
20	0.44	0.42	4.55
21	0.44	0.43	2.27
22	0.43	0.49	-14.0
23	0.43	0.46	-6.98
평균	0.44	0.53	**45.18
최소값	0.20	0.22	2.27
최대값	0.76	1.23	273.00
표준편차	0.15	0.25	65.46

* 농도 차이$(\%) = \frac{(A-B)}{A} \times 100$

** 농도 차이 평균$(\%) = \frac{|A-B|}{A} \times 100$

본 연구에서는 이 두 시료채취 방법에 따른 농도 차이를 추론통계를 사용하여 확인하였다. 추론통계방법의 경우, 검정방법을 결정하기 위해서는 먼저 자료들이 정규성을 따르는지 검정이 필요하다. 이러한 검정결과에 따라, 정규성을 가지는 집단의 경우 '대응표본T-검정' 을 사용하고, 정규성을 따르지 않는 집단의 경우 비모수검정방법인 '윌콕슨부호순위검정(Wilcoxon Signed Rank Test)' 을 사용하게 된다. 본 연구에서는 채취방법에 따른 배출 농도가 대상성분별로 정규성을 따르는지 확인하고, 두 채취방법으로 도출한 농도가 차이가 있는지 검정하고자 하였다.

가. 시료 채취 방법에 따른 정규성검정

시료채취 방법에 따른 농도 차이를 검증하기 위해 먼저, 연소시설에서 채취한 시료가 정규성을 따르는 지를 검정하였다. 대상성분(CH_4와 N_2O) 별로 간헐포집과 연속포집 시료의 농도 차이를 비교하는 것이 목적으로, 각각 '정규성검정' 을 실시하였다. 정규성은 아래의 귀무가설을 <표 33>과 같이 검정하여 확인하였다.

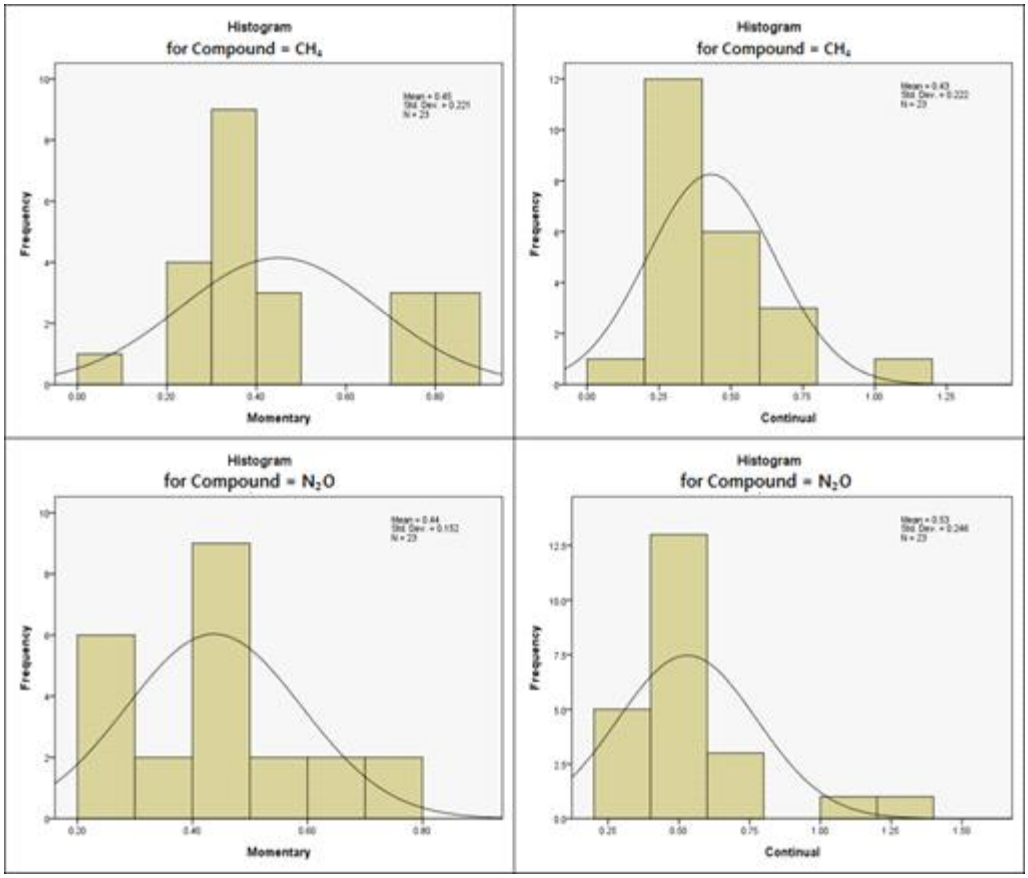
귀무가설(H_0); 표본은 정규분포를 따른다.
대립가설(H_1); 표본은 정규분포를 따르지 않는다.

<표 33>에서 보는 바와 같이, 검정은 각각 23개의 표본의 정규성을 검정하는 것으로 표본의 수가 작아 Shapiro-Wilk의 검정 값을 사용하여 결과를 도출하였다. 그 결과 간헐포집방법의 N_2O만 $P>0.05$로 귀무가설을 기각 할 수 없는 것으로 판단되었다. 즉, 간헐포집방법의 N_2O농도만 정규성을 따르고, 다른 결과들은 비정규분포를 보이는 것이 확인되었다.

<표 33> 시료채취 방법에 따른 정규성검정

대상성분	포집방법	Shapiro-Wilk		
		통계량	자유도	유의확률
CH_4	간헐포집	0.847	23	0.002
	연속포집	0.845	23	0.002
N_2O	간헐포집	0.951	23	0.304
	연속포집	0.826	23	0.001

통계학적으로 비교하고자 하는 집단의 분포도가 비모수인 경우가 하나라도 있으면, 두 집단의 비교는 '비모수검정' 방법을 이용하게 된다. 시료포집방법에 따른 농도 분포 히스토그램도 <그림 12>에서 보는 바와 같으며, 이후 대응 표본의 검정은 CH_4, N_2O의 농도 모두 '비모수검정' 에 사용되는 '윌콕슨부호순위검정' 을 사용하였다.



<그림 12> 시료채취 방법에 따른 Non-CO_2 농도 분포

나. 시료채취 방법에 따른 농도 차이 검정

정규성검정결과 간헐포집방법의 N_2O만 정규성을 따르고, 나머지 결과는 정규성을 따르지 않는 것으로 검정되었다. 따라서 본 연구에서는 시료채취 방법에 따른 농도 차이를 검정하기 위하여, ‘윌콕슨부호순위검정’을 사용하였으며, 다음과 같은 가정으로 검정을 실시하였다.

귀무가설(H_o); 연속포집(Continual)과 간헐포집(Momentary)의 농도는 같다
대립가설(H_1); 연속포집(Continual)과 간헐포집(Momentary)의 농도는 다르다.

<표 34>에서 ‘윌콕슨부호순위검정’은 ‘Z의 근사유의확률’이 아닌 검정 당 시간제한을 5분으로 설정한 ‘정확한 유의확률’로 변환한 값을 사용하였다. 분석결과 유의 확률 P > 0.05로 ‘일대일로 대응되는 간헐포집 결과와 연속포집의 결과는 같다’는 귀무가설을 기각 할 수 없다. 따라서, 본 연구의 결과 CH_4와 N_2O의 농도는 모두 95% 신뢰구간에서 시료채취 방법에 따라 차이가 없는 것을 확인 할 수 있었다. 이에 본 연구에서는 연소시설에서 CH_4와 N_2O의 농도 분석을 위해 연속포집방법을 사용할 수 있는 것으로 판단 할 수 있었다.

<표 34> 시료채취 방법에 따른 각 성분별 농도 차이 검정

대상성분	윌콕슨부호순위검정	검정통계 값
CH_4	Z	-0.179
	정확한 유의확률(양측)	0.867
N_2O	Z	-1.126
	정확한 유의확률(양측)	0.269

2.2 연속포집장치를 24 hr동안 농도의 균질성 검정

야간에도 시료채취가 가능한 연속포집 방법을 사용하여 24 hr 동안 연소시설에서 배출되는 CH_4와 N_2O 농도의 균질성을 확인하고자 하였다.

연소시설에서 사용하는 연료는 그 시설에서 배출하는 온실가스 농도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 연소시설을 사용하는 연료 종류에 따라 CH_4와 N_2O의 배출농도가 균질성을 확인하는 방법으로 주간과 야간에 시료를 포집하여 분석한 농도를 사용하였다.

가. 유연탄연소시설의 배출 농도 균질성 검정

CH_4와 N_2O 배출농도의 균질성은 모두 일대일로 대응 가능했던 결과들만 사용하여 검정하였으며, 표본의 수가 가장 많았던 유연탄연소시설을 대상으로 취합한 12쌍의 결과는 <표 35>와 같다. 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4의 농도는 <표 35>에서 보는 바와 같이, 주간평균 0.36 ppm, 야간평균 0.37 ppm으로 차이가 적었으며, 표준편차는 주간 0.15 ppm, 야간 0.08 ppm으로 주간에 더 큰 것으로 나타났다.

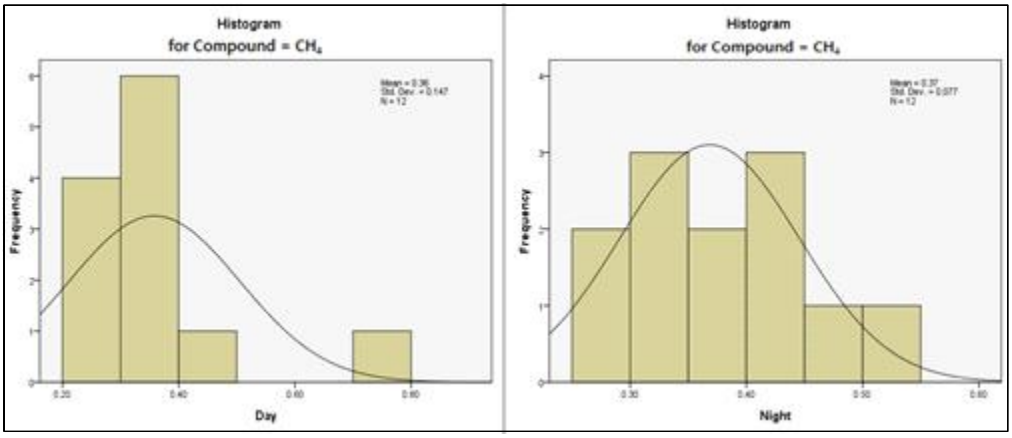
<표 35> 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4 농도

(단위; ppm)

구분	주간	야간
유연탄 연소시설	0.39	0.40
	0.39	0.40
	0.25	0.29
	0.26	0.43
	0.31	0.32
	0.32	0.32
	0.25	0.25
	0.23	0.31
	0.34	0.36
	0.36	0.36
	0.42	0.46
	0.78	0.52
평균	0.36	0.37
중위수	0.33	0.36
최소값	0.23	0.25
최대값	0.78	0.52
분산	0.02	0.01
표준편차	0.15	0.08

본 연구에서는 유연탄연소시설에서 주간과 야간에 CH_4의 농도 차이가 있는가를 추론 통계학적 방법으로 검정하였다. 분포도에 따라 '대응표본-T 검정' 또는 '윌콕슨부호순위검정'을 결정하여 검정을 실시하기 위해 먼

저 주야간 농도분포를 <그림 13>과 같이 확인하였다. <그림 13>에서 보는 바와 같이, 유연탄연소시설에서 주간에 발생하는 CH_4의 농도는 낮은 농도 발생 빈도가 상대적으로 높아, 비정규성인 것으로 보였으며, 야간의 CH_4의 농도는 정규분포에 가까운 것으로 판단되었다.



<그림 13> 유연탄연소시설에서 주야간 CH_4 농도 분포

그래프를 통한 농도분포로 정규성을 판단하는 것에는 한계가 있어, 농도분포의 정규성을 통계적 기법을 사용하여 확인하였다. 유연탄연소시설의 CH_4 배출농도 '정규성검정'은 12개의 표본을 대상으로 하여, 표본의 수가 작아 <표 36>에서 보는 것과 같이 Shapiro-Wilk의 검정 값을 사용하여 결과를 도출하였다. 검정 결과, 유의확률이 0.002인 CH_4의 주간농도는 $P<0.05$로, 정규성을 따르지 않고, 야간농도는 유의확률이 0.94로 정규성을 따르는 것으로 판단되었다.

<표 36> 유연탄연소시설의 주야간 CH_4 농도 정규성검정

대상성분	포집시간	Shapiro-Wilk		
		통계량	자유도	유의확률
CH_4	주간농도	0.730	12	0.002
	야간농도	0.973	12	0.940

'정규성검정' 에서 주간농도가 정규성을 따르지 않는 것으로 검정되어, CH_4의 농도는 비모수방법인 '윌콕슨부호순위검정' 을 통하여 검정하였다. 비모수인 CH_4의 주야간 농도 차이 검정 결과는 <표 37>과 같다. 정확한 유의확률로 검정한 결과, 유의확률이 0.113으로 기각 기준값인 0.05 이상이므로 '주야간의 CH_4 농도가 같다' 는 귀무가설을 기각 할 수 없어, CH_4의 농도는 주야간에 차이가 없는 것으로 확인 할 수 있었다.

<표 37> 유연탄연소시설에서 주야간 CH_4 농도 차이 검정

대상성분	윌콕슨부호순위검정	검정통계 값
CH_4	Z	-1.606
	정확한 유의확률(양측)	0.113

N_2O의 농도는 <표 38>에서 주간평균 0.57 ppm, 야간평균 0.64 ppm으로 주간보다 야간에 농도가 높았으며, 표준편차도 주간 0.22 ppm, 야간 0.36 ppm으로 야간에 더 큰 것으로 나타났다. N_2O의 결과는 표준편차의 크기도 CH_4보다 큰 것으로 나타나, 주야간의 농도 차이도 적으면서 표준편차의 차이도 작았던 CH_4와 다른 특성을 나타냈다.

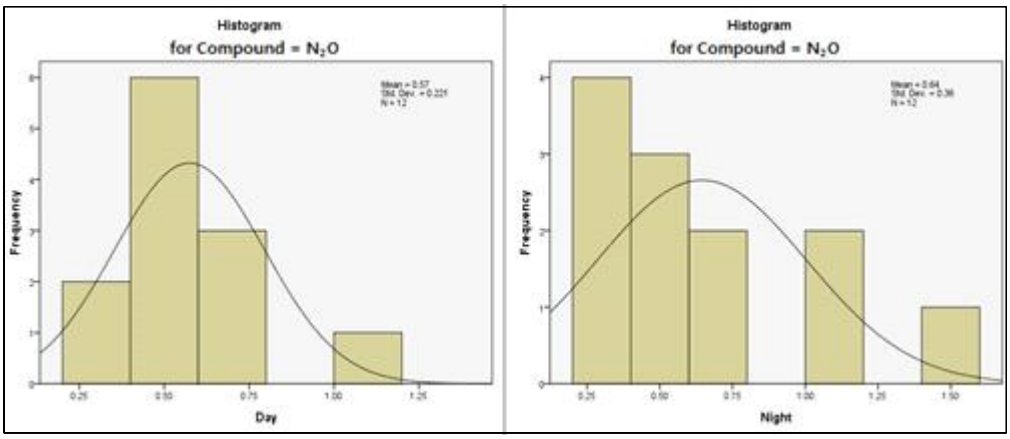
〈표 38〉 유연탄연소시설에서 발생하는 N_2O 농도

(단위; ppm)

구분	주간	야간
유연탄 연소시설	0.69	1.03
	1.15	1.09
	0.28	0.33
	0.35	0.34
	0.55	0.62
	0.53	0.57
	0.51	0.24
	0.43	0.51
	0.68	1.43
	0.55	0.53
	0.49	0.38
	0.68	0.66
평균	0.57	0.64
중위수	0.54	0.55
최소값	0.28	0.24
최대값	1.15	1.43
분산	0.05	0.13
표준편차	0.22	0.36

본 연구에서는 유연탄연소시설에서 주간과 야간에 N_2O의 농도 차이가 있는가를 추론 통계학적 방법으로 검정하였다. 농도 분포도에 따라 '대응표본-T검정' 또는 '윌콕슨부호순위검정'을 결정하여 검정을 실시하기 위

해 먼저 주야간 농도분포를 <그림 14>과 같이 확인하였다. <그림 14>에서 보는 것과 같이, 야간시간대의 N_2O의 농도는 정규성이 약한 것으로 보였다.



<그림 14> 유연탄연소시설에서 주야간 N_2O 농도 분포

N_2O 농도 분포의 정규성을 통계적 기법을 사용하여 <표 39>과 같이 확인하였다. 유연탄연소시설의 N_2O 배출농도의 정규성검정도 12개의 표본을 대상으로 하여, 표본의 수가 작아 <표 39>에서 보는 것과 같이 Shapiro-Wilk의 검정값을 사용하여 결과를 도출하였다. 검정 결과, 유의확률이 주야간 모두 0.05 이상으로, 정규성을 따르는 것으로 판단되었다.

<표 39> 유연탄연소시설의 주야간 N_2O 농도 정규성검정

대상성분	포집시간	Shapiro-Wilk		
		통계량	자유도	유의확률
N_2O	주간농도	0.864	12	0.054
	야간농도	0.882	12	0.093

N_2O의 농도비교는 간헐포집과 연속포집의 결과가 모두 정규성을 따르는 것으로 판단되어, <표 40>에서 보는 것과 같이 '대응표본T-검정'을 실시하였다. N_2O 농도 차이 검정 결과, 유의확률이 P>0.05로 귀무가설인 '농도가 같다'를 기각할 수 없었다. 즉, N_2O의 주야간 농도는 차이가 없는 것으로 판단 할 수 있었다.

<표 40> 유연탄연소시설에서 주야간 N_2O 농도 차이 대응검정

대상성분	평균	표준편차	평균의 표준오차	t	자유도	유의확률 (양쪽)
N_2O	-0.07	0.26	0.07	-0.95	11	0.364

CH_4와 N_2O의 주야간 농도 차이를 각각의 검정방법으로 확인한 결과, 유연탄연소시설에서 배출되는 CH_4와 N_2O의 농도는 95% 신뢰구간에서 주야간에 차이가 없이 균질한 것으로 확인되었다.

나. LNG연소시설의 배출농도 균질성검정

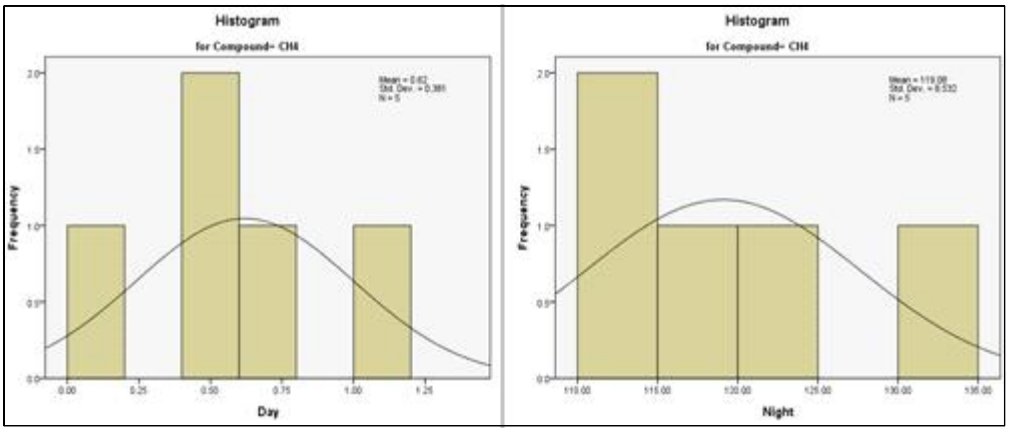
LNG연소시설의 CH_4와 N_2O 배출농도 균질성도 일대일로 대응 가능했던 주야간의 5쌍 데이터를 비교하여 검정하였다. LNG연소시설에서 CH_4의 배출농도는 <표 40>과 같았다. CH_4의 농도는 <표 40>에서 보는 것과 같이 주간평균 0.62 ppm, 야간평균 119 ppm으로 차이가 매우 큰 CH_4의 농도의 표준편차는 주간에 0.38 ppm, 야간에 8.53 ppm으로 표준편차의 크기도 농도가 높은 만큼 매우 크게 나타났다. LNG연소시설의 경우, 연구기간동안 야간에 발전 부하량이 상대적으로 작아 연료에 포함되어 있는 CH_4가 완전 연소되지 못한 것이 영향을 미친 것으로 예상되었다.

<표 41> LNG연소시설에서 발생하는 CH_4 농도

(단위; ppm)

구분	주간	야간
LNG 연소시설	0.52	115
	1.17	111
	0.11	113
	0.59	132
	0.71	122
평균	0.62	119
중위수	0.59	115
최소값	0.11	111
최대값	1.17	132
분산	0.15	72.8
표준편차	0.38	8.53

LNG연소시설에서 발생하는 CH_4농도의 일대일대응검정을 실시하기 위해 먼저 주야간 농도분포를 <그림 15>와 같이 확인하였다. <그림 15>에서 보는 바와 같이, CH_4의 농도분포는 주간과 야간 모두 낮은 농도의 발생빈도수가 많아 정규성을 따르지 않을 것으로 예상되었다.



<그림 15> LNG연소시설에서 주야간 CH_4 농도 분포

CH_4 농도분포를 통계학적 기법인 '정규성검정'을 통해 <표 42>와 같이 확인하였다. LNG연소시설의 CH_4 배출농도 '정규성검정'은 <표 42>에서 보는 것과 같이 Shapiro-Wilk의 검정 값을 사용하여 결과를 도출하였다. 그 결과 LNG연소시설에서 발생하는 CH_4의 '정규성검정' 결과는 <표 42>와 같이, 모두 유의확률 0.05 이상으로 '정규분포를 따른다'는 귀무가설을 기각할 수 없어, 모든 분포가 정규성을 따르는 것으로 판단하였다.

<표 42> LNG연소시설의 주야간 CH_4 농도 정규성검정

대상성분	포집시간	Shapiro-Wilk		
		통계량	자유도	유의확률
CH_4	주간농도	0.968	5	0.863
	야간농도	0.900	5	0.412

일반적으로 7개 이하의 시료를 검정할 경우, 비록 표본의 분포가 정규성을 따르더라도 비모수검증방법을 사용하게 된다. LNG연소시설의 시료 쌍은 5개로 적었으며, 주야간의 CH_4 농도는 '윌콕슨부호순위검정'을 이용하여, <표 43>과 같이 '정확한 유의확률'을 통해 검정하였다. 그 결과, CH_4는 <표 43>과 P <0.05로 '주야간의 농도가 같다'는 귀무가설을 기각 할 수 있어, 주야간에 차이가 있는 것을 확인 할 수 있었다.

<표 43> LNG연소시설에서 주야간 CH_4 농도 차이 검정

대상성분	윌콕슨부호순위검정	검정통계 값
CH_4	Z	2.429
	정확한 유의확률(양측)	0.012

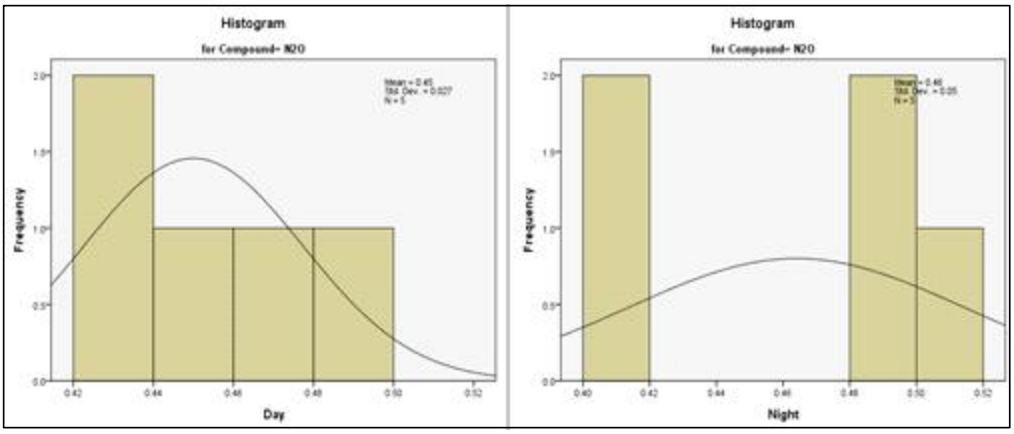
LNG연소시설에서 N_2O의 배출농도는 <표 44>과 같았다. CH_4의 농도는 <표 44>에서 보는 것과 같이 주간평균 0.45 ppm, 야간평균 0.46 ppm 이었으며, 농도의 표준편차도 주간에 0.03 ppm, 야간에 0.05 ppm으로 표준편차의 차이도 적은 것으로 나타나, CH_4와 다른 양상을 보였다.

<표 44> LNG연소시설에서 발생하는 N_2O 농도

(단위; ppm)

	주간	야간
LNG 연소시설	0.43	0.41
	0.42	0.41
	0.46	0.49
	0.49	0.50
	0.45	0.51
평균	0.45	0.46
중위수	0.45	0.49
최소값	0.42	0.41
최대값	0.49	0.51
분산	0.00	0.00
표준편차	0.03	0.05

주간과 야간의 N_2O의 농도 차이가 있는가를 '윌콕슨부호순위 검정'을 통해 확인하기 위하여, 주야간 농도분포를 <그림 16>과 같이 확인하였다. <그림 16>에서 보는 바와 같이, N_2O의 농도 분포는 한쪽으로 치우쳐, 정규분포가 아닌 것으로 판단된다.



<그림 16> LNG연소시설에서 주야간 N_2O 농도 분포

N_2O 농도 분포는 '정규성검정'을 통해 <표 45>와 같이 확인하였다. 그 결과 LNG연소시설에서 발생하는 N_2O의 '정규성검정' 결과는 모두 유의확률 0.05 이상으로 '정규분포를 따른다'는 귀무가설을 기각할 수 없어, 모든 분포가 정규성을 따르는 것으로 판단하였다.

<표 45> LNG연소시설의 주야간 CH_4 농도 정규성검정

대상성분	포집시간	Shapiro-Wilk		
		통계량	자유도	유의확률
N_2O	주간농도	0.964	5	0.833
	야간농도	0.784	5	0.060

주야간시료의 쌍이 5개로 적어, 주야간 N_2O 농도 차이는 CH_4와 같이, '윌콕슨부호순위검정'을 통하여 <표 46>과 같이 검정하였다. N_2O 검정결과, P>0.05로 '주야간의 농도가 같다'는 귀무가설을 기각 할 수 없어, N_2O는 주야간에 농도 차이가 없는 것으로 판단되었다.

<표 46> LNG연소시설에서 주야간 N_2O 농도 차이 검정

대상성분	Wilcoxon 부호순위 검정	검정통계 값
N_2O	Z	0.813
	정확한 유의확률(양측)	0.500

CH_4와 N_2O의 주야간 농도 차이를 '윌콕슨부호순위검정'으로 확인한 결과, LNG연소시설에서 배출되는 CH_4의 농도 변화는 매우 크나, N_2O의 농도 변화는 95% 신뢰구간에서 없는 것으로 판단되었다.

다. B-C유연소시설의 배출농도 균질성 검정

본 연구에서 B-C유연소시설의 일대일 대응 표본의 수는 2쌍으로 매우 적었으며, CH_4 분석 결과 값은 <표 47>과 같다. B-C유연소시설에서 발생하는 CH_4 평균 농도는 주간 0.63 ppm, 야간 0.68 ppm 으로 차이가 적은 것으로 판단된다.

<표 47> B-C유연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O 농도

(단위; ppm)

구분	주간	야간
B-C유연소시설	0.65	0.68
	0.61	0.68
평균	0.63	0.68
분산	0.00	0.00
표준편차	0.02	0.00

대응하는 표본의 수가 2 쌍으로 매우 적어, B-C유연소시설에서 발생하는 CH_4 농도분포의 '정규성검정'은 시행하지 않았으며, '주간과 야간에 CH_4 농도의 차이가 있는 가'를 <표 48>과 같이 비모수검정법'인 '윌콕슨부호순위검정'을 통하여 검정하였다. <표 48>의 '정확한 유의확률' 검정 결과, 검정 통계 값이 0.05 이상으로 나타나, 95% 신뢰구간에서 CH_4 농도는 주야간에 차이가 없었다. 그러나 B-C유연소시설의 경우, 표본의 수가 매우 작아 이러한 결과를 일반화하기에는 어렵다.

<표 48> B-C유연소시설에서 주야간 CH_4 농도 차이 검정

대상성분	윌콕슨부호순위검정	검정통계 값
CH_4	Z	-1.342
	정확한 유의확률(양측)	0.500

B-C유연소시설에서 N_2O의 배출농도는 <표 49>과 같았다. N_2O의 농도는 <표 44>에서 보는 것과 같이 주간 평균 0.26 ppm, 야간 평균 0.23 ppm 이었으며, 농도의 표준편차도 주간에 0.05 ppm, 야간에 0.01 ppm으로 표준편차의 차이도 적어, CH_4와 비슷한 양상을 보였다.

<표 49> B-C유연소시설에서 발생하는 N_2O 농도

(단위; ppm)

구분	주간	야간
B-C유연소시설	0.30	0.23
	0.22	0.23
평균	0.26	0.23
분산	0.00	0.00
표준편차	0.05	0.01

B-C유연소시설에서 발생하는 주야간의 N_2O 농도 차이는 CH_4와 같이 '비모수검정법' 인 '윌콕슨부호순위검정' 을 통하여 검정하였다.

<표 50>의 '정확한 유의확률' 검정결과, 검정 통계 값이 0.05 이상으로 나타나, 95% 신뢰구간에서 N_2O 농도는 주야간에 차이가 없었다. 그러나

B-C유연소시설의 경우, 표본의 수가 매우 작은 한계점이 있었다.

<표 50> B-C유연소시설에서 주야간 CH_4 농도 차이 검정

대상성분	윌콕슨부호순위검정	검정통계 값
N_2O	Z	-0.447
	정확한 유의확률(양측)	1.000

CH_4와 N_2O의 주야간 농도 차이를 '윌콕슨부호순위검정'으로 확인한 결과, 유연탄연소시설에서 배출되는 CH_4와 N_2O의 농도는 95% 신뢰구간에서 주야간에 차이가 없이 균질한 것으로 확인되었다.

2.3 최적 시료채취 수 산출을 위한 대상 연소시설 선정

최적 시료채취 수 산정을 위해 본 연구에서는 연료를 기준으로 대상 연소시설을 선정하였다. LNG연소시설의 경우, CH_4와 N_2O 성분들이 모두 정규성이 있었으나, CH_4의 경우, 24 hr 동안의 농도 차이가 최대 100배 이상으로 크게 발생하였으며 원인 규명과 상관성 해석이 명확하지 않아, 대상 연소시설로 부적합한 것으로 판단하여 제외하였다. B-C유연소시설의 경우는 '윌콕순부호순위검정'을 실시하여 배출 농도가 균질할 것으로 판단되었으나, 대응 표본의 수가 2개로 매우 작아 최적 시료채취 수를 도출하기 위한 본 연구에 적합하지 않았다.

따라서 본 연구에서는 유연탄연소시설을 대상으로 최적 시료채취 수에 관한 연구를 진행하였다. 유연탄연소시설의 경우, CH_4와 N_2O 모두 95% 신뢰구간에서 연구를 진행한 기간 동안 농도가 차이가 없는 특징이 있었으며, 이러한 결과를 바탕으로 연구에 적합할 것으로 판단한 유연탄연소시설 중 한 곳을 대상 시설로 선정하여 연구를 진행하였다.

제3절 연소시설에서 최적 시료채취 수 도출

3.1 최적 시료채취 수 도출을 위한 가정

최적 시료채취 수는 모집단을 추론하고, 이 모집단의 분산 값을 사용하여 결정 할 수 있다. 일반적으로 알려진 값을 사용하거나 선행연구 또는 Pilot 실험을 등을 통하여 모집단을 추론하고 검정하게 된다. 따라서 본 연구의 경우, 현장에서 포집해온 시료들의 결과를 Pilot 실험으로 간주하고, 다음과 같은 가정을 통하여 연구를 진행하였다.

가. 연속포집 방법은 연소시설에서 시료를 포집할 때 손실되는 시간이 적어, 모집단에 가까운 것으로 가정한다.

나. 연속포집 방법으로 모집단의 평균, 분산 등을 추론하여 결정한다.

다. 위의 과정으로 산출한 평균과 분산으로 추론한 모집단을 사용하여, 모집단에 가까운 결과를 얻기 위한 최적 시료채취 수를 도출 할 수 있다.

3.2 대상 유연탄연소시설의 농도 분석 결과

모집단을 추론하기 위해 연속포집장치를 유연탄연소시설의 굴뚝에 설치하여 시료를 채취하고, 연탄연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O의 농도를 분석하였다.

유연탄연소시설의 연속포집 시료는 2015년 8월 10일부터 8월 12일에 5개의 시료를, 10월 27일부터 10월 29일에 9개의 시료를 채취하였으며, 주간과 야간에 걸쳐 총 14개의 시료를 채취하여 농도를 분석하였다.

가. 유연탄연소시설에서 발생하는 Non-CO_2 농도 분석결과

연속포집방법으로 채취한 총 14개의 시료 분석결과는 <표 51>와 같다. 대상 연소시설인 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4의 농도는 평균 0.30 ppm이며, 표준편차가 0.06 ppm으로 농도 변화 폭이 적었다. 또한 N_2O는 평균이 0.44 ppm, 표준편차가 0.12 ppm으로 CH_4와 비슷한 농도대로 발생하였으나, N_2O 농도는 CH_4 보다 농도 변화폭이 큰 것을 확인할 수 있었다.

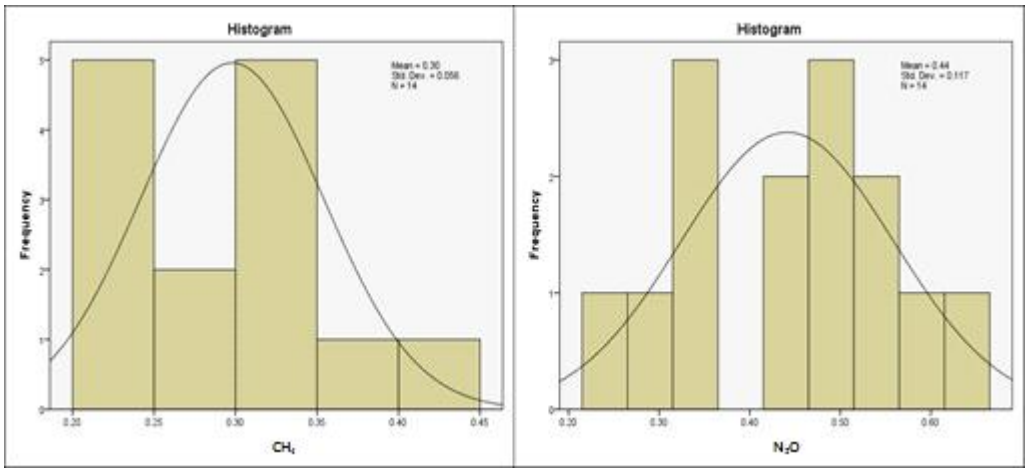
<표 51> 유연탄연소시설에서 연속포집한 CH_4와 N_2O 농도

(단위; ppm)

차수	CH_4	N_2O
1	0.25	0.28
2	0.29	0.33
3	0.26	0.35
4	0.43	0.34
5	0.25	0.50
6	0.38	0.42
7	0.32	0.62
8	0.32	0.53
9	0.32	0.57
10	0.31	0.55
11	0.25	0.24
12	0.23	0.43
13	0.31	0.51
14	0.25	0.51
평균	0.30	0.44
중위수	0.30	0.47
최소값	0.23	0.24
최대값	0.43	0.62
분산	0.00	0.01
표준편차	0.06	0.12

나. 유연탄연소시설에서 발생하는 Non-CO_2 성분의 정규성검정

유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O의 농도의 변동특성을 분석하였다. 연속포집방법으로 채취한 대상연소시설의 CH_4와 N_2O의 농도 분포는 <그림 17>과 같다. <그림 17>에서 보는 바와 같이, CH_4의 농도와 N_2O의 농도는 한쪽으로 기우러진 정규분포에 가까웠다



<그림 17> 연속포집한 유연탄연소시설의 CH_4와 N_2O 농도 분포

검정 대상 표본의 수가 14개로 적어, 정규성을 Shapiro-Wilk 값으로 검정하였으며 그 결과는 <표 52>와 같다. '정규성검정' 결과, CH_4와 N_2O 모두 유의확률이 0.05이상으로 '정규성을 따른다'는 귀무가설을 기각할 수 없었다. 따라서, 연속포집장치를 사용하여 시료를 채취한 유연탄연소시설의 CH_4와 N_2O 농도는 정규성 따르는 것을 확인 할 수 있었다.

<표 52> 시료채취 방법에 따른 정규성검정

대상성분	Shapiro-Wilk		
	통계량	자유도	유의확률
CH_4	0.883	14	0.064
N_2O	0.948	14	0.534

3.3 대상 유연탄연소시설의 최적 시료채취 수 도출

가. 누적변이계수(CV)을 이용한 방법

평균으로 부터 자료의 흩어진 정도를 산포도라 하며, 여러 집단 간의 산포도를 비교할 때 사용하는 것을 변이계수(CV; Coefficient of Variation)라고 한다. 변이계수를 이용한 산정방법은 일반적으로 물품 생산공정 관리(CV-관리도)에서 이상신호 발생 후 이상신호를 줄일 때까지 시료채취 횟수(평균 런 길이)를 결정하는데 사용되는 개념으로, 샘플의 표준편차를 그 평균으로 나눈 값이다. 또한 변이계수는 단위를 갖지 않아 채취시료 데이터의 변동 정도를 나타내기 위해 사용되기도 한다(Nelson. L. S., 1999; 이만식 등, 2004).

본 연구에서는 이를 누적하여 변동 폭이 작아지는 횟수, 즉, 변이계수가 일정해지는 횟수를 찾아 최적시료채취 수를 도출하고자하였다. 14회 측정 결과 값의 누적평균과 누적표준편차를 계산하여 CH_4의 누적변이계수를 <표 53>과 같이 산정하였다. 최소 시료채취 수는 누적변이계수 변동 폭이 가장 크고, 이후 변동 폭이 작아지는 차수로 결정하였다. 유연탄연소시설에서 CH_4와 N_2O의 배출계수 개발에 필요한 시료채취 시 최소 횟수를 위와 같은 방법으로 결정하여, 대상 시설의 최적시료채취 수를 결정하였다. 누적변이계수(CV)를 확인한 결과, CH_4는 3회 누적 시 누적변이계수 값이 7.80%로 가장 작은 값을 나타냈다. 다음 차수에 전체 누적변이계수 값 중에서 누적변이계수 값의 변동 폭이 가장 크게 나타났으며, 이후부터 누적변이계수 값의 큰 차이가 없었다. 따라서 CH_4의 경우, 안정적으로 시료의 평균 농도를 산출하기 위해서는 최소 4개 이상의 시료 채취수가 필요한 것으로 판단되었다.

<표 53> 연구기간 동안의 유연탄연소시설 CH_4 누적변이계수

(단위; ppm)

누적 차수	누적표준편차	누적평균	누적변이계수
2	0.03	0.27	10.0%
3	0.02	0.27	7.80%
4	0.08	0.31	26.6%
5	0.08	0.30	25.3%
6	0.08	0.31	24.3%
7	0.07	0.31	22.1%
8	0.06	0.31	20.5%
9	0.06	0.31	19.1%
10	0.06	0.31	18.0%
11	0.06	0.31	18.4%
12	0.06	0.30	19.4%
13	0.06	0.30	18.5%
14	0.06	0.30	18.7%

N_2O의 경우, 4회 누적 시 누적변이계수 값이 9.10%으로 가장 낮았으며, 다음 차수에 전체 누적변이계수 값 중에서 누적변이계수 값의 변동폭이 가장 크고, 이후부터 누적변이계수의 차이가 크게 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, N_2O의 경우는 최소 5개 이상의 시료가 필요한 것으로 판단하였다.

<표 54> 연구기간 동안의 유연탄연소시설 N_2O 누적변이계수

(단위; ppm)

누적 차수	누적표준편차	누적평균	누적변이계수
2	0.03	0.30	11.1
3	0.03	0.32	10.6
4	0.03	0.32	9.1
5	0.08	0.36	22.6
6	0.08	0.37	20.9
7	0.12	0.40	28.9
8	0.12	0.42	28.0
9	0.12	0.44	27.7
10	0.12	0.45	26.6
11	0.13	0.43	30.2
12	0.12	0.43	28.8
13	0.12	0.44	27.6
14	0.12	0.44	26.6

안정적으로 시료의 평균 농도를 산출하기 위한 최소 시료채취 수는 누적변이계수를 이용할 경우, CH_4는 최소 4개 이상의 시료채취수가, N_2O의 경우는 최소 5개 이상의 시료가 필요한 것으로 판단되었다. 따라서 CH_4와 N_2O를 동시에 분석하기 위해서는 최소 5개 이상의 시료가 필요할 것으로 보인다.

나. G Power를 이용한 방법

본 연구에서는 최적 시료채취수를 도출하기 위해 G Power 프로그램을 사용하였다. 연소시설에서 배출되는 CH_4와 N_2O의 농도는 변동폭이 적어 일정하게 발생하며, 정규분포를 따르는 것으로 확인되었다. 표본이 정규분포를 따르는 경우, G power를 통해 표본의 유효크기 산출할 수 있다. 본 연구에서는 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O 농도의 유효크기를 G power를 통해 산출하고 이를 이용하여 최적 시료채취 수를 도출하였다.

1) CH_4 최적 시료채취 수

유효크기(effect size)를 도출하기 위하여, 본 연구에서는 연속포집한 14개 시료의 평균(0.30 ppm)과 표준편차(0.06 ppm)를 사용하였다. G power를 통해 CH_4의 유효크기를 식 (9)로 계산한 결과 4.83으로 계산되었다.

$$Effect\,size\,(d) = \frac{Mean}{Standard\,deviation\,(SD)} \tag{9}$$

표본의 CH_4는 3.2.나 '유연탄연소시설에서 발생하는 Non-CO_2 성분의 정규성검정'에서 정규성을 갖는 것으로 확인되었으므로, G power의 입력 값을 아래와 같이 결정하여 G power를 통해 모집단의 최소 표본 수를 결정하였다.

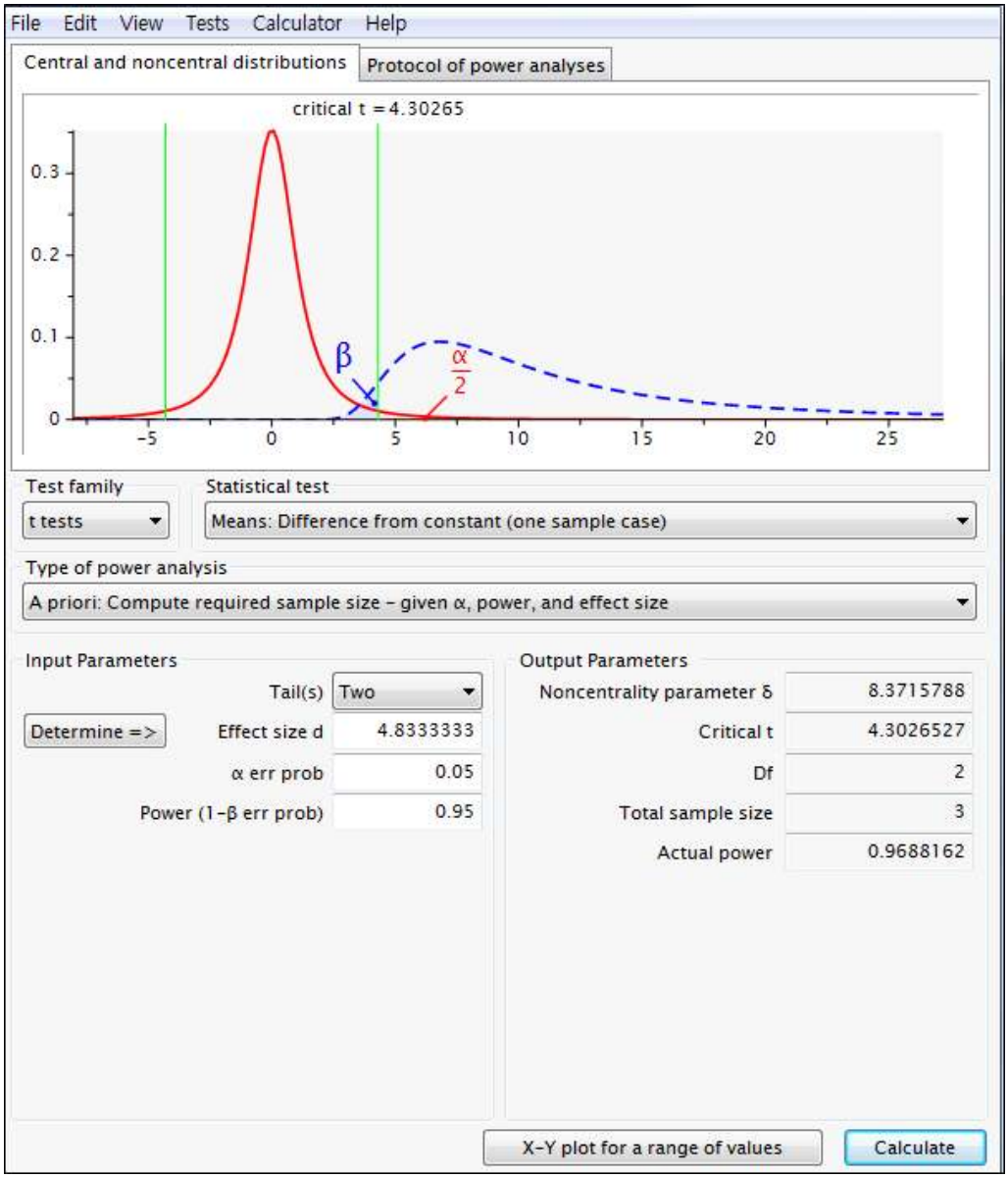
가) CH_4는 정규성을 따름으로 test family는 T-test방법을 사용한다.
나) 모집단의 평균은 일정한 분산을 갖는 것으로 가정하였다.
다) '모집단의 평균이 본연구의 평균과 같은가'를 귀무가설로 한다.
라) 시료채취 수 도출을 위해 양측검정을 사용하였다.

마) 유효크기는 위에서 계산된 값인 4.83을 사용한다.

바) 도출된 평균값이 95% 신뢰구간에 들어올 수 있도록 한다.

사) 검정력은 일반적으로 사용되는 0.8보다 높은 0.95를 사용하여 신뢰도를 향상하였다.

이러한 입력 값을 G power에 적용하여 도출된 값은 <그림 18>과 같았으며, 95% 신뢰구간에서 본 연구의 결과와 같은 CH_4의 평균 농도인 0.30 ppm를 얻기 위해서는 최소한 3개의 시료채취가 필요한 것으로 나타났다.



<그림 18> G power를 이용한 CH_4의 최소 시료채취 수 도출 결과

2) N_2O 최적 시료채취 수

유효크기(effect size)를 도출하기 위하여, 본 연구에서는 연속포집한 14개 시료의 N_2O 농도평균(0.44 ppm)과 표준편차(0.12 ppm)를 사용하였다. G power를 통해 CH_4의 유효크기를 식 (16)로 계산한 결과 3.67로 계산되었다.

표본의 N_2O 농도는 3.2.나 '유연탄연소시설에서 발생하는 Non-CO_2 성분의 정규성검정'에서 정규성을 갖는 것으로 확인되었으므로, G power의 입력값을 아래와 같이 결정하여 G power를 통해 모집단의 최소 표본 수를 결정하였다.

가) N_2O는 정규성을 따름으로 test family는 T-test방법을 사용한다.

나) 모집단의 평균은 일정한 분산을 갖는 것으로 가정하였다.

다) '모집단의 평균이 본연구의 평균과 같은가'를 귀무가설로 한다.

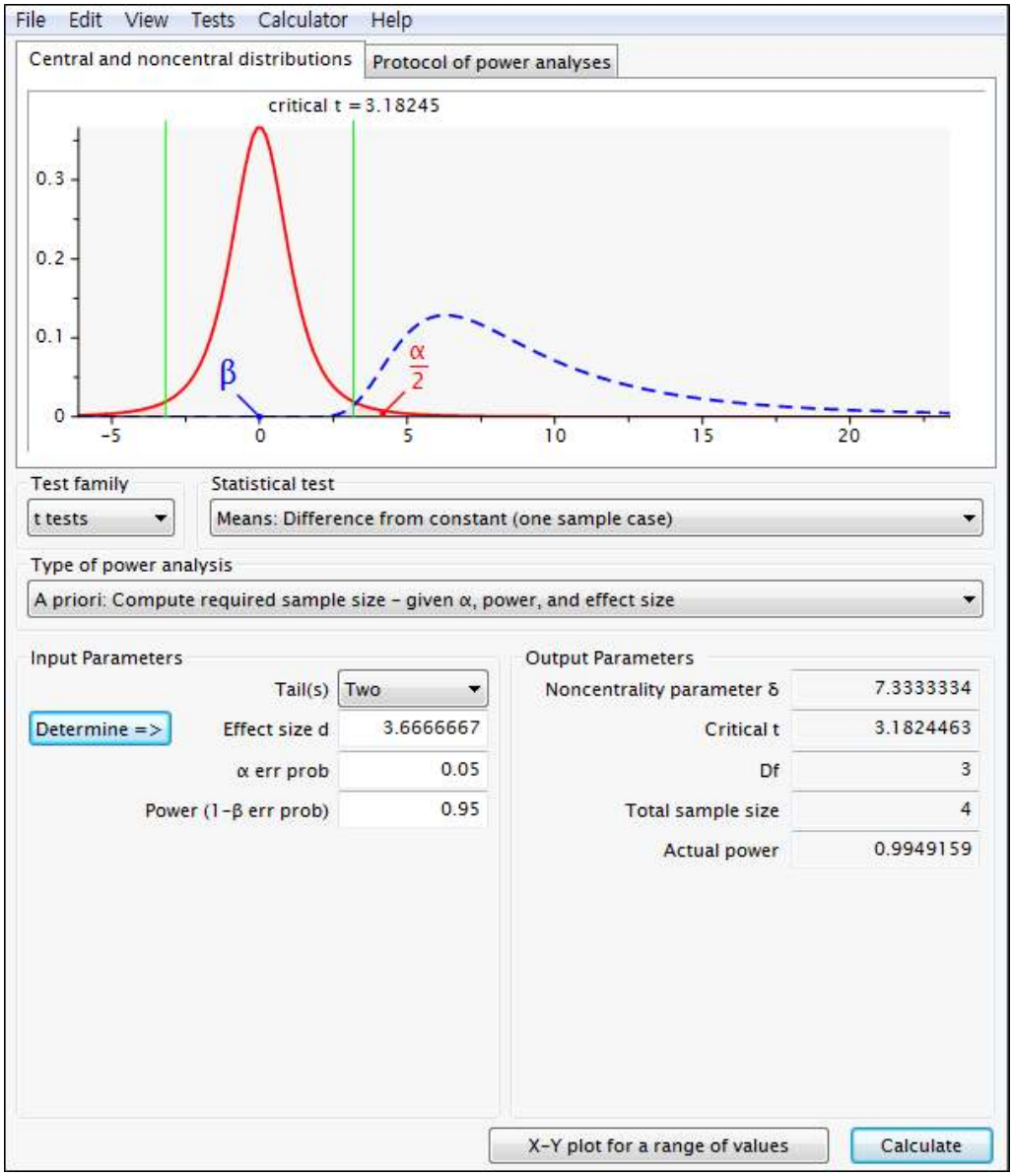
라) 시료채취 수 도출을 위해 양측검정을 사용하였다.

마) 유효크기는 위에서 계산된 값을 사용한다.

바) 도출된 평균값이 95% 신뢰구간에 들어올 수 있도록 한다.

사) 검정력은 일반적으로 사용되는 0.8보다 높은 0.95를 사용한다.

이러한 입력 값을 G power에 적용하여 도출된 값은 <그림 19>와 같았으며, 95% 신뢰구간에서 본 연구의 결과와 같은 N_2O의 평균 농도인 0.44 ppm를 얻기 위해서는 최소한 4개의 시료채취가 필요한 것으로 나타났다.



<그림 19> G power를 이용한 N_2O의 최소 시료채취 수 도출 결과

다. 최적 시료채취 수 결정

본 연구에서는 최적 시료채취 수를 도출하기 위해 위의 누적변이계수방법과 G Power방법을 사용하였다.

누적변이계수방법을 사용할 경우, CH_4는 최소 4개 이상의 시료 수를, N_2O는 최소 5개 이상의 시료 수가 필요하였으며, 유효크기(effect size)를 사용하는 프로그램인 G Power를 이용할 경우, CH_4는 최소 3개, N_2O는 최소 4개의 시료가 필요한 것으로 산출되어, 누적변이계수의 결과가 G power의 결과보다 각각 1개의 시료가 더 필요한 것으로 산출되었다.

따라서, 신뢰성 있는 CH_4와 N_2O 배출 농도 분석을 동시에 진행하기 위한 최적 시료채취 수는 누적변이계수방법으로는 5개, G power방법으로는 4개의 시료 수가 필요하였다. 최적 시료채취 수는 Occam's Razor로 불리는 간명성의 원칙(principle of parsimony)을 따라 G power 결과인 4개 이상으로 결정하였다. 간명성의 원칙이란, 같은 현상을 설명하는 여러 주장이 있는 경우 간단한 쪽을 선택하는 것이다. 간명성의 원칙에 따라 결정한 최적 시료채취 수는 검증절차를 거쳐 확인하였다.

3.4 유연탄연소시설의 최적 시료채취 수 검증(Validation)

유연탄연소시설의 최적 시료채취 수의 연구는 연속포집장치를 이용하였으며, 간헐포집장치의 결과를 사용하여 이를 검증을 하고자 하였다. SPSS의 난수생성기를 사용하여 유연탄연소시설의 최소 시료채취 수를 검증하기 위한 가정은 아래와 같다.

첫째, 연속포집장치의 사용가능성을 평가한 연구 결과, 연속포집장치와 간헐포집장치를 사용하여 채취한 시료의 농도는 같다.

둘째, 간헐포집장치를 사용하여 확보한 22개의 시료결과를 모집단으로 가정한다.

셋째, 모집단으로 부터 SPSS로 각 시료채취 수 선정방법 결과와 같은 수만큼 무작위 추출한다.

넷째, 각각 생성된 수의 시료 농도 평균값이, 본 연구의 결과(CH_4 0.29 ppm, N_2O 0.44 ppm)와 같은지 검증한다.

본 연구에서는 Non-CO_2의 농도를 신뢰성 확보를 위한 최적 시료채취 수를 결정하고자 하였음으로, CH_4와 N_2O 중 필요로 하는 시료의 수가 많은 N_2O의 시료 수로 검증을 시도하였다. 즉, 누적변이계수방법 검증을 위해서는 CH_4 3개, N_2O 4개 중 많은 수인 4개의 결과 값은 생성하고, G power방법 검증을 위해서는 CH_4 4개, N_2O 5개 중 많은 수인 5개의 결과 값을 생성하였다.

최적 시료채취 수 검증 방법은 먼저 첫째 가정을 확인하고 연구를 진행하였다. 유연탄연소시설의 최소 시료채취수를 연구한 동일 기간에 간헐포집장치를 사용하여 채취한 시료는 총 22개로 <표 55>와 같으며, CH_4의 평균 농도는 0.32 ppm, N_2O의 평균 농도는 0.45 ppm으로 연속포집장치의 평균인 CH_4 0.30 ppm, N_2O 0.44 ppm과 차이가 크지 않았다.

<표 55> 간헐포집장치를 이용한 유연탄연소시설 CH_4와 N_2O 배출농도

(단위; ppm)

구분	CH_4	N_2O
1	0.26	0.26
2	0.22	0.27
3	0.24	0.43
4	0.26	0.33
5	0.25	0.71
6	0.49	0.51
7	0.41	0.63
8	0.34	0.54
9	0.34	0.62
10	0.36	0.52
11	0.33	0.55
12	0.32	0.51
13	0.34	0.48
14	0.34	0.54
15	0.34	0.49
16	0.35	0.51
17	0.31	0.45
18	0.29	0.21
19	0.33	0.20
20	0.42	0.22
21	0.23	0.25
22	0.24	0.67
평균	0.32	0.45
중위수	0.33	0.50
최소값	0.22	0.20
최대값	0.49	0.71
분산	0.00	0.02
표준편차	0.07	0.16

대상 연소시설인 유연탄연소시설에서도 ‘두 포집방법에 따라 평균 농도가 차이가 있는 가’를 통계적 기법인 ‘대응표본T-검정’ 또는 ‘윌콕슨 부호순위검정’을 실시하여 비교하였다. 두 시료채취 방법 비교를 위해, 연속포집시간에 해당하는 간헐포집 시료들의 농도들의 평균값을 구하여 사용하였으며, CH_4의 결과는 <표 56>에 나타내었다. 연속포집과 간헐포집의 일대일 대응 값의 평균을 <표 56>에서 비교해보면, 연속포집의 평균 농도는 0.28 ppm이고 간헐포집의 평균값들의 평균은 0.31 ppm으로 비슷한 수준으로 나타났다.

<표 56> 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4 농도

(단위; ppm)

구분	연속포집	간헐포집
1	0.25	0.24
2	0.26	0.25
3	0.25	0.37
4	0.38	0.37
5	0.32	0.34
6	0.31	0.33
7	0.23	0.33
8	0.25	0.24
평균	0.28	0.31
중위수	0.26	0.33
최소값	0.23	0.24
최대값	0.38	0.37
분산	0.00	0.00
표준편차	0.05	0.06

CH_4의 '정규성검정' 결과는 <표 58>에서 보는 것 같다. 두 시료채취 방법을 비교하기 위한 총 데이터 수도 8개로 10개 이하로 적으므로, Shapiro-Wilk로 정규성을 검정하였다. CH_4의 경우, 유의확률이 0.05 이상으로 모두 정규성을 따르는 것으로 분석되었다.

<표 57> 유연탄연소시설의 시료채취방법에 따른 CH_4 농도 정규성검정

대상성분	포집방법	Shapiro-Wilk		
		통계량	자유도	유의확률
CH_4	연속포집	0.85	8	0.095
	간헐포집	0.824	8	0.052

그러나 본 연구의 경우, 표본의 쌍이 8개로 매우 적어, 시료 수가 적을 경우 사용 가능한, '윌콕슨부호순위검정'을 통하여 두 채취방법에 따른 농도 차이를 <표 59>와 같이 검정하였다. 검정시간을 5분으로 설정하여 '정확한 유의확률'을 실시한 결과, 유의확률이 0.05 이상으로 CH_4의 시료채취방법에 따른 농도의 차이는 95% 신뢰구간에서 없는 것으로 판단되었다.

<표 58> 유연탄연소시설에서 채취방법에 따른 CH_4 농도 차이 검정

대상성분	윌콕슨부호순위검정	검정통계 값
CH_4	Z	-1.342
	정확한 유의확률(양측)	0.250

두 시료채취 방법 비교를 위해, 연속포집과 간헐포집의 일대일 대응값의 N_2O 평균을 <표 59>에서 비교해보면, 연속포집의 평균 농도는 0.45 ppm이고 간헐포집의 평균값들의 평균은 0.47 ppm으로 비슷한 수준으로 나타났다.

<표 59> 유연탄연소시설에서 발생하는 N_2O 농도

(단위; ppm)

구분	연속포집	간헐포집
1	0.28	0.26
2	0.35	0.38
3	0.50	0.61
4	0.42	0.58
5	0.53	0.55
6	0.55	0.49
7	0.43	0.23
8	0.51	0.67
평균	0.45	0.47
중위수	0.47	0.52
최소값	0.28	0.23
최대값	0.55	0.67
분산	0.01	0.03
표준편차	0.09	0.16

N_2O의 '정규성검정' 결과는 <표 60>에서 보는 것과 같으며, CH_4의 경우와 같이 유의확률이 0.05 이상으로 모두 정규성을 따르는 것으로 판단되었다.

<표 60> 유연탄연소시설의 시료채취방법에 따른 N_2O 농도 정규성검정

대상성분	포집방법	Shapiro-Wilk		
		통계량	자유도	유의확률
N_2O	연속포집	0.92	8	0.433
	간헐포집	0.916	8	0.400

두 채취방법에 따른 농도 차이는 CH_4와 같이 '윌콕슨부호순위검정' 으로 비교하였으며, <표 61>과 같이 '정확한 유의확률검정' 을 실시한 결과, 유의확률이 0.05이상으로 N_2O의 시료채취방법에 따른 농도의 차이는 95%신뢰구간에서 없는 것으로 판단되었다.

<표 61> 유연탄연소시설에서 채취방법에 따른 N_2O 농도 차이 검정

대상성분	윌콕슨부호순위검정	검정 통계 값
N_2O	Z	-0.447
	정확한 유의확률(양측)	0.293

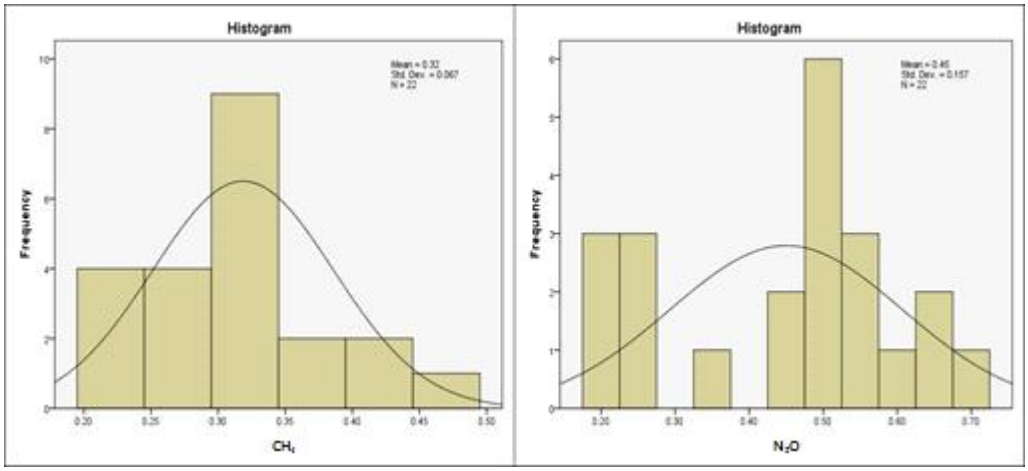
대상 연소시설인 유연탄연소실의 경우, 두 시료채취방법에 따른 CH_4와 N_2O 농도 차이는 없는 것으로 판단되었으며, 최소 시료채취 수 검증을 위한 첫번째 가정은 타당한 것으로 판단되었다.

가. 최적 시료채취 수를 검증하기 위한 시료 무작위 추출방법

본 연구에서는 연속포집장치를 이용하여 도출한 유연탄연소시설의 최적 시료채취 수를 검증하기 위하여, 같은 기간 동안 채취한 간헐포집 시료의 농도 값을 사용하고자 하였다.

시료채취 방법에 따른 농도 차이의 검정결과 두 방법에는 차이가 없는 것으로 확인되었으므로, 간헐포집 방법으로 채취한 22개 시료를 SPSS를 사용하여 무작위로 추출하여, 농도 값의 평균을 산정하고자 하였다. 즉, 최적 시료채취 수만큼 추출한 간헐포집방법 농도의 평균값이 연속포집방법의 농도 평균과 차이가 있는가를 검정하고자 하였다.

본 연구에서 추론통계학적 방법으로 농도의 차이를 검정하기 위해, 먼저 SPSS의 무작위 추출법이 사용가능한지를 판단하고자 하였다. SPSS의 무작위 추출법의 경우, 표본이 정규분포를 따르는 경우에 사용할 수 있다. 간헐포집 방법으로 채취한 22개 시료의 CH_4와 N_2O 농도의 분포 특성을 <그림 20>과 같은 히스토그램으로 확인하였다. 히스토그램으로 확인한 결과, 간헐포집법으로 채취한 CH_4와 N_2O의 농도도 연속포집의 결과와 같이, 모두 정규분포를 따르는 것을 확인 되었다.



<그림 20> 간헐포집방법을 사용한 유연탄연소시설의 CH_4와 N_2O 배출 농도

'정규성검정' 결과는 <표 62>에 제시하였으며, CH_4와 N_2O 모두 유의확률 0.05 이상으로, 정규성을 따르는 것으로 확인되었다.

<표 62> 간헐포집법 사용한 유연탄연소시설 CH_4와 N_2O 배출 농도 정규성검정

대상성분	Shapiro-Wilk		
	통계량	자유도	유의확률
CH_4	0.932	22	0.133
N_2O	0.920	22	0.077

CH_4와 N_2O 농도 분포 모두 정규성을 따르는 것으로 검증되었으므로, 본 연구에서는 정규성을 따를 때 사용 가능한 SPSS의 무작위 추출방법을 사용하여, 각 시료채취 방법에 따른 수만큼 시료 수를 추출하여 이들의 평균값을 사용하여 적정 시료채취 수를 검증하고자 하였다.

간헐포집 시료의 무작위 추출은 <표 63>과 같이 누적변이계수를 통해 도출한 5개, G power 방법에서 도출한 4개, 적정 시료채취 수 미만인 3개를 각각 추출하여 검증에 사용하였다.

<표 63> 시료채취 수 선정방법 검증을 위한 시료 무작위 추출 결과

(단위; ppm)

차수	CH_4	N_2O	3 개 (최저 미만)	4 개 (G power)	5 개 (누적 CV)
1	0.26	0.26		O	O
2	0.22	0.27			
3	0.24	0.43			
4	0.26	0.33			
5	0.25	0.71	O	O	
6	0.49	0.51			
7	0.41	0.63			O
8	0.34	0.54			
9	0.34	0.62	O	O	O
10	0.36	0.52			O
11	0.33	0.55			
12	0.32	0.51	O		
13	0.34	0.48			
14	0.34	0.54			
15	0.34	0.49			
16	0.35	0.51			
17	0.31	0.45			
18	0.29	0.21			
19	0.33	0.20			
20	0.42	0.22		O	
21	0.23	0.25			O
22	0.24	0.67			

“o” 는 무작위 추출법으로 추출된 시료

나. 누적변이계수방법으로 도출한 최적 시료채취 수 검증

누적변이계수방법으로 시료채취 수를 도출한 결과는 CH_4는 4개, N_2O는 5개이다. 따라서 검증은 위의 무작위 추출법을 사용하여 선정된 총 5개의 시료의 평균값과 편차 등을 분석하여, 모집단으로 가정하여 산출하였던 연속포집의 결과와 비교하여 확인하고자 하였다.

무작위 추출한 시료들의 농도 값은 <표 64>와 같다. CH_4 평균 농도는 0.32 ppm이고, 표준편차는 0.07ppm으로 나타났으며, 이는 검증하고자 하였던 연속포집장치의 CH_4의 평균 0.30 ppm과 0.02 ppm의 차이가 있다. N_2O의 경우, 무작위 추출한 평균 농도는 0.46 ppm, 표준편차는 0.19 ppm으로 연속포집장치의 N_2O 평균 농도인 0.44 ppm과 0.02 ppm의 차이가 있다.

<표 64> 누적변이계수방법 검증을 위한 간헐포집 시료 추출 농도

(단위; ppm)

차수	CH_4	N_2O
1	0.26	0.26
2	0.41	0.63
3	0.34	0.62
4	0.36	0.52
5	0.23	0.25
평균	0.32	0.46
중위수	0.34	0.52
최소값	0.23	0.25
최대값	0.41	0.63
분산	0.01	0.04
표준편차	0.07	0.19

이러한 차이를 검증하기 위해 추론통계학적 기법을 사용하고자 하였다. 본 연구에서는 검정하고자 하는 표본의 수가 적어, <표 65>와 같이 '독립표본T-검정'이 아닌 '윌콕슨순위합검정'을 실시하여 결과를 비교하고자 하였다.

귀무가설(H_0); 시료채취 수가 5개와 14개일 때의 농도의 차이는 없다.
대립가설(H_1); 시료채취 수가 5개와 14개일 때의 농도는 차이가 있다

검정 결과, <표 65>에서 보는 것과 같이 CH_4의 정확한 유의확률은 0.481로 0.05보다 크므로 귀무가설을 기각할 수 없다. 또한 N_2O의 정확한 유의확률도 0.704로 0.05보다 크므로, 귀무가설을 기각할 수 없다. 따라서 간헐포집한 5개의 시료로 분석하여 도출한 평균 농도와 연속포집한 14개로 시료를 분석하여 도출한 평균 농도는 95% 신뢰구간에서 차이가 없는 것으로 확인되었다. 즉, 누적변이계수방법을 사용하여 도출한 최적 시료채취는 적합했던 것으로 판단되었다.

<표 65> 누적변이계수방법으로 도출한 최소 시료채취 수 검정

대상성분	윌콕슨순위합검정	검정 통계 값
CH_4	Z	-0.746
	정확한 유의확률(양측)	0.481
N_2O	Z	-0.417
	정확한 유의확률(양측)	0.704

다. G Power방법으로 도출한 최적 시료채취 수 검증

G Power방법으로 시료채취 수를 도출한 결과는 CH_4는 3개, N_2O는 4개였다. 따라서, 무작위 추출법을 사용하여 선정된 총 4개 시료의 평균값과 편차 등을 분석하여, 모집단으로 가정하여 산출하였던 연속포집의 결과와 비교하여 검증하고자 하였다.

무작위 추출한 시료들의 농도 값은 <표 66>과 같다. CH_4 평균 농도는 0.32 ppm이고, 표준편차는 0.08ppm으로 나타났으며, 이는 검증하고자 하였던 연속포집장치의 CH_4의 평균 0.30 ppm과 0.02 ppm의 차이가 있다. N_2O의 경우, 무작위 추출한 평균 농도는 0.45 ppm, 표준편차는 0.25 ppm으로 연속포집장치의 N_2O 평균 농도인 0.44 ppm과 0.01 ppm의 차이가 있다.

<표 66> G Power방법 검증을 위한 간헐포집 시료 추출 농도

(단위; ppm)

차수	CH_4	N_2O
1	0.26	0.26
2	0.25	0.71
3	0.34	0.62
4	0.42	0.22
평균	0.32	0.45
중위수	0.30	0.44
최소값	0.25	0.22
최대값	0.42	0.71
분산	0.01	0.06
표준편차	0.08	0.25

본 검정의 경우, 표본의 수가 4개로 작아 <표 67>에서 보는 것과 같이 '윌콕슨순위합검정' 을 실시하여 결과를 비교 하였다.

검정 결과, <표 67>에서 보는 바와 같이, CH_4의 '정확한 유의확률' 은 0.584로 0.05보다 크므로, 귀무가설을 기각할 수 없다. N_2O의 '정확한유의확율' 은 0.980로 0.05보다 크므로, 14개의 시료 평균 농도과 4개의 시료 평균 농도의 차이가 없다는 귀무가설을 기각할 수 없었다.

<표 67> G Power방법으로 도출한 최소 시료채취 수 검정

대상성분	윌콕슨순위합검정	검정 통계 값
CH_4	Z	-0.592
	정확한 유의확률(양측)	0.584
N_2O	Z	-0.053
	정확한 유의확률(양측)	0.980

결과적으로 간헐포집한 4개의 시료로 분석하여 도출한 평균 농도와 연속포집한 14개로 시료를 분석하여 도출한 평균 농도는 95% 신뢰구간에서 차이가 없는 것으로 확인되었다. 즉, G Power방법을 사용하여 도출한 최적 시료채취 수는 적합했던 것으로 판단된다.

라. 최적 시료채취 수 미만의 평균 농도 검증

CH_4와 N_2O를 동시에 분석하기 위한 최소 시료채취 수는 누적변이계수방법에 의해 5개, G Power방법에 의해 4개로 산정되었다. 여기서는 산정된 시료채취 수의 적절성을 검증하기 위하여, 3개의 시료로만 평균 농도를 산출할 경우, 연속포집 14개 시료의 평균 농도 값과 차이가 있는지를 확인하였다.

간헐포집 시료 3개를 무작위 추출하여 산출한 농도의 평균값은 <표 68>와 같다. 3개 시료의 CH_4 평균 농도는 0.30 ppm이고, 표준편차는 0.04ppm으로 나타났다. N_2O의 경우, 무작위 추출한 평균 농도는 0.71 ppm, 표준편차는 0.10 ppm으로 연속포집장치의 N_2O 평균 농도인 0.44 ppm과 0.27 ppm의 차이가 있다.

<표 68> 간헐포집 시료 3개 추출 농도

(단위; ppm)

차수	CH_4	N_2O
1	0.25	0.71
2	0.34	0.62
3	0.32	0.51
평균	0.30	0.61
중위수	0.32	0.62
최소값	0.25	0.51
최대값	0.34	0.71
분산	0.00	0.01
표준편차	0.04	0.10

본 연구에서도, 표본의 수가 3개이므로 ‘윌콕슨순위합검정’을 실시하여 결과를 <표 69>과 같이 비교 하였다. 검정 결과, CH_4의 ‘정확한 유의확률’은 0.604로 0.05보다 크게 나타나 귀무가설을 기각할 수 없었으며, N_2O의 ‘정확한유의확율’은 0.053로 0.05보다 크게 나타나므로 귀무가설을 기각할 수 없는 것으로 분석되었다. 그런데, N_2O의 검정값은 0.053으로 귀무가설 기각역에 가까워, 시료를 3개만 포집할 경우에는 도출하고자 하는 신뢰구간에 따라 결과를 달리 해석해야 할 것으로 판단되었다. 따라서, N_2O의 경우, 4개 이상의 시료가 최적 시료채취 수로 판단되며, 두 성분을 동시에 분석하기 위해서는 4개 이상의 시료가 필요할 것으로 보인다.

<표 69> 최적 시료채취 수 미만의 평균 농도 검정

대상성분	윌콕슨순위합검정	검정통계 값
CH_4	Z	-0.591
	정확한 유의확률(양측)	0.604
N_2O	Z	-1.959
	정확한 유의확률(양측)	0.053

본 연구는 유연탄연소시설을 대상으로 적정 시료채취 수를 누적변이계수방법과, G power방법을 사용하여 결정하고자 하였다.

연구 결과 누적변이계수방법의 경우 CH_4는 4개 이상, N_2O는 5개 이상으로 두 성분을 동시에 분석하기 위해서는 5개 이상의 시료가 필요한 것으로 확인되었다. G Power방법으로 도출한 최적 시료채취 수는 CH_4 3개 이상, N_2O 4개 이상으로, 두 성분을 동시 분석은 최소 4개 이상의 시료가 필요한 것으로 판단되었다. 두 방법 중 최적 시료채취 수는 간명성의 원칙

(principle of parsimony)을 따라 완벽한 시료의 채취와 분석이 가능했을 경우를 가정하여, 4개 이상으로 결정하였다.

최적 시료채취 수의 적절성을 확인하기 위하여 같은 연구기간동안 포집한 간헐포집장치 시료를 무작위로 4개 추출하여 분석한 결과를 이용하여 검증하였다. 검정 결과 95% 신뢰구간에서는 3개의 시료로도 연구기간 동안의 평균값과 같은 결과를 도출 할 수 있는 것으로 확인되었다. 그러나 3개의 시료로 평균 농도 값을 산정할 경우, N_2O의 값은 신뢰구간에 따라 해석이 달라질 수 있어, 충분한 시료채취 수로 판단 할 수는 없었다. 따라서 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O의 신뢰도 높은 농도를 측정하기 위해서는 4개 이상의 시료채취가 필요한 것으로 판단하였다. 본 연구에서는 최적 시료채취 수를 완벽한 시료의 채취와 분석이 가능했을 경우를 기준으로 산정한 것이다. 따라서 현장시료 채취과정의 불안정성, 이동, 보관 및 분석에서 발생할 수 있는 여러 변수들을 고려하게 된다면, 최적 시료채취 수는 최소 시료채취 수인 4개 보다는 증가되어야 할 것으로 판단된다.

연소시설에서 발생하는 Non-CO_2의 시료채취 수에 대한 연구는 아직까지 많지 않다. 유사한 연구로는 2010년 한국표준과학연구원에서 진행한 산업부분야 온실가스 배출량 산정방법에서 시멘트 산업에서 시료채취 시 최적 시료채취 수 산정과 관련된 연구가 있다(에너지관리공단, 2013). Non-CO_2 발생량이 일정할 것으로 예상한 이 연구는 누적변이계수를 사용한 방식으로 CH_4와 N_2O의 최적 채취수를 결정하였으며, 연구 결과는 최소 5개의 시료채취수가 필요한 것으로 판단하였다.

따라서 유연탄연소시설에서 발생하는 CH_4와 N_2O의 농도 산출을 위한 최적 시료채취 수를 4개로 결정한 연구한 본 연구의 결과는 시멘트 산업에서 5개로 도출했던 선행연구의 결과와 비슷한 수준으로 확인되었다.

제 5장 결 론

에너지분야의 온실가스 배출량은 2012년 기준 600.3백만 ton CO_2eq.로서 우리나라 온실가스 총 배출량의 87.2%를 차지하고 있다. 에너지분야 중 에너지산업부문의 온실가스 배출량은 267.5백만 ton CO_2eq.으로 온실가스 총 배출량의 44.6%를 차지하고 있다. 따라서, 우리나라 온실가스 배출통계의 신뢰도 향상을 위해서는 에너지산업부문의 온실가스 배출량 신뢰도를 향상시키는 것이 중요하다. 에너지산업부문에서 발생되는 온실가스에는 CO_2, CH_4와 N_2O 등이 있는데, CO_2의 배출통계와 관련된 연구는 어느 정도 수행되었으나, CO_2 보다 배출량이 적은 CH_4와 N_2O 관련 연구는 부족한 상황이다. 따라서, 온실가스 배출량의 신뢰도를 향상시키기 위해서는 CH_4와 N_2O의 배출량 신뢰도 향상과 관련된 연구가 필요하다.

배출량 산정과 배출계수 개발을 위해서는 현장 시료채취에 의한 CH_4와 N_2O 농도 측정이 필수적이다. 이러한 시료채취에는 많은 비용과 인력이 소요되며, 시료채취, 이동, 보관 등의 과정에서 여러 요인들이 농도에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 Non-CO_2 배출량 산정과 관련하여 배출량 신뢰도 확보에 필요한 최적 시료채취 수와 포집한 시료의 최대 보관일을 확인하고자 하였다.

연소시설에서 CH_4와 N_2O의 배출량 산정에 필요한 최적 시료채취 수와 시료 최대 보관일을 산정하기 위해, 총 3단계로 연구를 진행하였다. 첫째, 채취한 시료의 최대 보관기간을 모사가스와 현장시료를 통해 확인하였다. 둘째, 연소시설에서 CH_4와 N_2O 농도가 일정하게 배출되는가를 자체 제작한 연속포집장치를 통하여 확인하였다. 셋째, 대상 연소시설의 최적 시료채취 수를 누적변이계수방법과 G power방법을 이용하여 산정하고, 결과 값을 무작위 추출을 통해 검증하였다.

CH_4와 N_2O의 경우, 시료를 포집용 bag에 채취하고 운반하여 실험실에서 분석하기 때문에 포집용 bag 안에서 CH_4와 N_2O의 안정성 평가가 필요하다. 모사가스를 이용한 실험결과는 CH_4 경우, 모사가스의 초기농도와 관계없이, 최대 240 hr까지 안정적인 것으로 나타났다. N_2O의 경우, 모사가스의 초기농도가 1 ppm일 때, 144 hr까지 안정한 것으로 확인되었다. 현장시료를 이용한 실험결과, CH_4는 최대 196 hr까지 안정적인 것으로 나타났지만, N_2O의 경우에는, 96 hr 경과 시에도 시료의 농도 변화가 있는 것으로 확인되었다.

연속포집장치를 이용하여 연소시설의 시간에 따른 CH_4와 N_2O 배출농도 변화를 확인하였다. 유연탄연소시설의 CH_4 평균농도는 0.36 ppm, N_2O 평균농도는 0.57 ppm으로, 모두 95 % 신뢰구간에서 일정하게 배출되었다. B-C 유연소시설의 경우에도 CH_4 평균농도 0.63 ppm, N_2O 평균농도 0.26 ppm으로, 거의 일정하게 배출되었다. 그러나 LNG연소시설의 경우, N_2O는 주간과 야간 모두 평균농도 0.45 ppm으로 일정하게 배출되는 것을 확인 할 수 있었으나, CH_4의 경우에는 주간 평균농도는 0.62 ppm, 야간 평균농도는 119 ppm으로 농도 변화가 매우 큰 것을 확인할 수 있었다.

최적 시료채취 수 연구는 CH_4와 N_2O의 배출농도가 일정한 유연탄연소시설을 대상으로 하였다. 연속포집장치를 이용하여 채취한 14개 시료의 농도를 모집단으로 가정하고, 누적변이계수방법과 G power방법을 사용하여 최적 시료채취 수를 산정하였다. 누적변이계수방법에 의한 최소 시료채취 수는 CH_4 4개, N_2O 5개가 필요한 것으로 나타나, 한 개의 시료로 CH_4와 N_2O 농도를 분석하기 위한 최적 시료채취 수는 5개 이상으로 판단되었다. G power방법의 경우, 최소 시료채취 수는 CH_4 3개, N_2O 4개의 시료가 필요한 것으로 분석되어, 한 개의 시료로 CH_4와 N_2O를 분석하기 위한 최적 시료채취 수는 4개 이상인 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 간명성의 원칙에 따

라 최적 시료채취 수로 4개를 제시하였다.

본 연구 결과를 검증하기 위하여, 간헐포집장치를 이용하여 채취한 22개의 시료를 대상으로 SPSS의 무작위 추출법을 통해 4개의 시료를 추출하고, 이들의 평균값과 연속포집장치를 이용하여 채취한 14개 시료들의 평균값을 '윌콕슨순위합검정'으로 검증하였다. 그 결과, 두 값은 95% 신뢰구간에서 신뢰할 수 있는 것으로 판정되었다. 따라서, 연구 목표와 상황, 그리고 연구자의 판단에 따라 최적 시료채취 수에 여분의 시료를 추가한다면 신뢰성 있는 Non-CO_2 농도를 확보할 수 있을 것으로 판단되었다.

참고문헌

강성민, 2014, 폐기물 소각시설의 온실가스 배출량 산정방법 비교 연구, 세종대학교 대학원 이학석사 논문

강현, 2015, G Power 소프트웨어를 이용한 반복측정디자인의 표본수 산출, 대한마취통증의학회지, Vol.10, pp.6-15

고지연, 이재생, 우관식, 송석보, 강종래, 서명철, 곽도연, 오병근, 남민희, 2011, 벼 논에서 토양 유기물 함량, 논 유형 및 농업기후대가 CH_4 배출에 미치는 영향, 한국토양비료학회지, Vol.44(5), pp.887-894

김기현, 최여진, 안지원, 2005a, 악취황 성분의 채취와 샘플백 내부의 시료 유실율 비교:검량선의 기울기를 이용한 평가, 한국분석학회지, Vol.18(4), pp.338-343.

김문현, 2013, 화력발전소용 V_2O_5/TiO_2계 촉매상에서 NH_3-SCR 탈질반응으로부터의 N_2O 생성, 한국화학공학회지, Vol.51(2), pp.163-170

김태경, 2011, 촉매-대기압 플라즈마 하이브리드 반응기를 이용한 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)의 전환처리 특성, 강원대학교 공학석사 논문

김승진, 2013, 연탄난로의 Non-CO_2 배출계수 개발, 세종대학교 대학원 이학석사 논문

김영주, 김희갑, 2007, 환경통계학, 동화기술

김진호, 2011, CDM사업을 위한 매립장 메탄가스 발생량 예측 및 평가, 석사학위 논문

김현철, 2008, 비모수 통계분석, 교육과학사

김혜련, 2009, 국가온실가스인벤토리시스템 구축 연구 보고서

김호일, 2014, 표본추출방법론, 경문사.

김희진, 여민주, 김용표, 장건우, 신원근, 이명훈, 최형욱, 2013, 물질수지 방법을 고려한 액화천연가스 발전소에서의 온실기체 배출량 산정 방법 비교. 한국기후변화학회지, Vol.4(3), pp.235-244.

명지선, 2013, 임상시험 설계시 목표 표본수 계산에사용된 유효크기 신뢰도 평가; 일부 신경과 학회지들을 중심으로, 고려대학교 대학원, 석사학위논문

박찬구, 윤중섭, 김민영, 손종열, 모세영, 2004, 발생원별에 따른 PAHs 배출특성, 한국대기환경학회지, Vol.20(3), pp.331-343.

봉춘근, 김동술, 김영두, 김광래, 2002, VOCs의 시료채취 및 보관에 따른 안정성 검토, 환경연구센터 논문, Vol.11, pp.33-41.

손장호, 2006, 서울에서의 VOCs의 히드록실 및 페록시 라디칼 농도에 대한

상대적 기여도 연구, 한국대기환경학회지 Vol.22(6), pp.779-790.

온실가스종합정보센터, 2014, 2014 국가 온실가스 인벤토리 보고서

에너지관리공단, 2012, 에너지사용량 신고 정보 보고서

에너지관리공단, 2013, 2단계 국가온실가스 배출계수 계발 보고서

에너지관리공단, 2015, 대한민국 에너지 편람

유정화, 임기교, 조창상, 이시형, 전의찬, 2010, 시료 보관 방법에 따른 CH_4의 유실율 평가. 한국대기환경학회 학술대회논문집, pp.373-374.

이동길, 윤순진, 2014, 국내 대학의 온실가스 배출권 거래제도 대응 현황 연구. 한국사회학회 사회학대회 논문집, pp.385-401.

이상진, 2008, N_2O 온실가스 저감을 위한 Rh계 촉매 특성 연구, 경기대학교 공학석사 논문

이시형, 2009, 복합화력발전소의 국가 온실가스 배출계수 개발, 세종대학교 이학석사 논문

이시형, 조창상, 이정우, 임기교, 유정화, 이향경, 전의찬, 2011, 시멘트산업의 N_2O 배출특성 및 최적 측정횟수 연구. 한국대기환경학회 학술대회논문집, pp.295-295.

이학식, 임지훈, 2011, SPSS 18.0 메뉴얼, 집현재

일반화학, 2000, 일반화학교재연구회, 자유아카데미
전의찬, 이정우, 이시형, 2010, 우리나라 국가온실가스인벤토리 개발 현황 및 신뢰도 향상 방안. 환경논총, Vol.49, pp.143-156.

전의찬, 명수정, 정재학, 이성호, 사재환, 노기환, 김기현, 배위섭, 2007, 무연탄화력발전소의 이산화탄소 배출계수 개발. 한국대기환경학회지, Vol.23(4), pp.440-448.

정재학, 임호수, 김기현, 배위섭, 전의찬, 2006, 온실가스 기기분석의 정도관리를 위한 고려 사항 연구, 한국대기환경학회지, Vol.22(5), pp.712-178.

조창상, 이시형, 임기교, 유정화, 사재환, 전병관, 전의찬, 2011, 시료 보관 방법에 따른 이산화탄소 시료의 유실율 평가, 한국기후변화학회지, Vol.2(4), pp.309-316.

차영준, 송재기, 김달호, 이재만, 이우동, 김종태, 조창식, 김상집, 2004, 비모수검정, 자유아카데미

최제호, 2009, 통계의 미학, 동아시아

한국표준과학연구원, 2010, 산업분야 온실가스 배출량 산정 방법에 관한 연구 보고서

허귀석, 김용두, 유연미, 2005, 스타이렌 악취성분 측정방법간 비교연구, 한국냄세환경학회 학술발표회, pp27-30.

홍지형, 이대균, 이석조, 차준석, 김대곤, 최은선, 이수빈, 황원구, 2005, 발전시설에서의 VOC 및 PAH 배출특성. 한국대기환경학회 학술대회논문집, pp.151-153.

A. Boemer, A. Braun, U. Renz, 1993, Emission of N_2O from four different large scale circulating fluidized bed combustor 12th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, pp.585-597

Aemand, L .E., Leckner, B., 1993, Formation of N_2O in circulatinng fluidizd bed combustion, Energy& Fuels, Vol.7, pp.1097-1107

Altman DG., 1980, Statistics and ethics in medical research,III: how largea sample? BMJ 1980;281: pp.1336-1338.

Altman, E. I., 1968, Financial Ratios, Discriminant Analysis and the Prediction of Corporate Bankruptcy, The Journal of Finance, Vol.23, No.4, pp.589-609

Andersen J. K., Boldrin A., Christensen T.H., ScheutzC., 2010,Greenhousegas emissions from home composting of organic household waste, Waste Management, Vol.30, pp.2475-2482

Chen Z., Lin Mu, Ignowski J., Kelly B., Linjewile T. M., Agareal P. K., 2001, Mathematical modeling of fluidized bed combustion. 4: N_2O and NOx emissions from the combustion of char, Fuel Vol.80 pp.1259-1272

Chow SC and Chang M., 2007, Adaptive design methods in clinical trials.Chapman& Hall/CRC,Oxford,UK.

Chow SC,Shao J and Wang H., 2003, Sample size calculation in clinicalresearch.MarcelDekker,Inc.,NY USA.

Correa, S. M., 1992, A Review of NOx Formation under Gas-Turbine Combustion Conditions, Combust. Sci. Technol., Vol.87, pp.329-362.

EPA., 2014, April 17. Nitrous Oxide Emissions.: http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/n2o.html

Erdfelder, E., Faul, F., & Buchner, A., 1996, GPOWER: A general power analysis program. Behavior Research Methods, Instruments, & Computers, Vol.28, pp.1-11.

Faul F, Erdfelder E, Lang AG, Buchner A., 2007, G*Power 3: A flexible statistical power analysis program for the social, behavioral, and biomedical sciences. Behav Res Methods, Vol.39, pp.175-91

Faul F, Erdfelder E, Lang AG, Buchner A., 2009, Statistical power analyses

using G*Power 3.1: Tests for correlation and regression analyses, Behav Res Methods, Vol.41(4), pp.1149-1160

Graham, D. E., Roy Chowdhury, T., Herndon, E., Gu, B., Liang, L., & Wullschleger, S. D., 2014, Biogeochemical Controls on Microbial CO_2 and CH_4 Production in Polygonal Soils From the Barrow Environmental Observatory. In AGU Fall Meeting Abstracts Vol.1, pp.150-157

Gulyurtlu, I., Cabrita, I., Franco, C., Mascarenhas, F. and Monteiro, A. ,1991, The use of forestry biomass for energy - combustion versus gasification in fluidized beds, in FBC - Technology and the Environmental Challenge, Adam Hilger, London, pp.319-329.

IPCC, 2006, The 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 2: Energy, Chapter 2: Stationary Combustion.

IPCC, 2013, Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report Climate Change 2013: The Physical Science Basis Summary for Policymakers.

IPCC, 2014, 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.

ISO 25140, 2010, Stationary source emissions - Automatic method for the

determination of the methane concentration using flame ionisation detection(FID).

Kapteijin, F., Rodriguez-Mirasol, J., Moulijn, J. A., 1996, Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, Appl. Catal. B, Vol.9, pp.25-64.

Lee Y.Y., Tsuo Y.P., Khan T., 1994, Significant factors influencing N_2O emission from CFBC, Proceedings of the 6th International Workshop on N_2O emission pp.43-57

Li Y.H., Lu G.O., Rudolph V., 1998, The kinetics of NO and N_2O reduction over coal chars in fluidised bed combustion. Chemical Engineering Science Vol.53(1) pp.1-26

Liu B., Yang X.M., Song W.L., Lin W.G., 2012, Process simulation of formation and emission of NO and N_2O during coal decoupling combustion in a circulating fluidized bed combustor using Aspen Plus, Chemical Engineering Science Vol.71 pp.375-391

Moritomi. H., 1991, NOx formation mechanism of CFBC, Fluidizd bed combustion, pp.1005-1011

Sewon, O.H., 2004, Aerosol losses in a 100L. tedlar bag, KOSAE, Vol.20(E2), pp.61-68.

Ohlson, J. A., 1980, Financial Ratios and Probabilistic Prediction of Bankruptcy, Journal of Accounting Research, Vol.18(1), pp.109-131.

PeterF.B., 1993, Limestonecatalyzed reduction of NO and N_2O underfluidized bedcombustion

Polit, D. F., & Sherman, R. E. 1990, Statistical power in nursing research. Nurs Res, Vol.39, pp.365-369.

S. Fu, Q. Song, Q. Yao, 2015, Experimental and kinetic study on the influence of CaO on the N2O + NH3+ O2 system, Energy Fuels , 29, pp. 1905-1912.

Soete, G. G., 1993, Nitrous oxide from combustion and industry: Chemistry, emissions and control, Rev. Inst. Franc. Petr., Vol.48, pp.413-451

Shon, Y.-S., S.-H. Kim, J.-C. Kim, G.-N. Park, and J.-S. Moon, 2007, Evaluation of stability for odorous sulfur compounds by sampling container, Analytical Science & Technology, Vol.10(2), pp66-71

Shimizu T.etal., 1992, Effect of lime st one feed on emissions of NOx and N_2O from a CFBC, Fluidizdbed combustion, pp.611-617

Takechita, M., Sloss,L.L. and Smith, I.M., 1993, N_2O emissions from coal use, IEAPER/06. London. IEA Caol Research.

Tsupari, E., Monni, S., and Pipatti, R., 2005, Non-CO_2 greenhouse gas emissions from boilers and industrial processes - evaluation and update of emission factors for the Finnish National Greenhouse Gas Inventory, VTT Research Notes 2321, Espoo, Finland. p.82, app. pp.24

Tulin, C., Nyman, G. and Ghardashkhani, S., 1993, Direct Sulfation of $CaCO_3$: The Influence of CO_2 Partial Pressure, Energy & fuels, Vol.7, pp.512-517

Turns, S. R., 2000, An Introduction to Combustion: Concepts and Applications, 2nd., McGraw-Hill, Singapore.

UNEP, 2014, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

US EPA, 2000, Air-sampling method 1, 2, 3, 18.

US EPA, 2004, Environmental Technology verification report, Swine waste electric power and heat porduction-martin machinery internal combustion engine, pp.5.

US EPA, 2014, Methane Emissions.
http://www.epa. gov/climatechange/ghgemissions/gases/ch4.html

Whitehead J, 2000, The design and analysis of sequentialclinical trials. 2nded., JohnWiley& SonsInc., NY, USA.

Yang, W. H., Kim, M. H., 2006, Catalytic reduction of N_2O by H_2 over well-characterized Pt surfaces, Korean J. Chem. Eng., Vol.23, 908-918.

Abstract

Optimal sampling methodology for the analysis of greenhouse gases from combustion facilities

YoonJung Hong
Department of Earth & Environmental Sciences
The Graduate School
Sejong University

As greenhouse gas emissions are calculated using emission concentrations at emission sources, for accurate calculations of emissions, accurately identifying concentrations at current emission sources is important. In the case of South Korea, the quantity and quality of studies of CH_4 and N_2O that have not yet been classified into air pollutants are still relatively insufficient compared to the emissions of these gases and no study has been conducted yet on appropriate numbers of samples to be collected. Therefore, in the present study, basic sampling methods, sample storage periods, and the numbers of samples to be collected for producing highly reliable CH_4 and N_2O concentrations were determined so that they can be utilized in future studies.

In general, CH_4 and N_2O concentrations generated in combustion facilities are

known to be ppm units. Therefore, in most cases, samples are collected in certain bags and transported to laboratories for close analyses. Considering this fact, in the present study, an attempt was made to find out how long samples can be stored in cases where they are kept in bags and transported as a preliminary study for sampling. The experiment related to the storage periods of collected samples was first conducted using simulated gases made by simulating site samples. The simulated gas samples to simulate site samples were Primary STD (RIGAS, KOREA) containing 20%, 10ppm, and 10ppm of CO_2, CH_4, and N_2O respectively and the standard gas for work made using 99.999 % N_2 and the stability of Tedlar bags was evaluated. The standard gas for work was made at concentrations of 1 ppm, 5 ppm, and 10 ppm in Tedlar bags on the basis of CH_4 and was named as simulated gas to conduct the experiment. According to the results of the experiment using simulated gases, CH_4 was safe up to 240 hrs which is the full time of the experiment conducted and N_2O was safe up to 144 hrs on the basis of 1 ppm which is a low concentration. Although simulated gases containing only N_2, CO_2, CH_4, and/or N_2O were used as samples, in the case of site samples obtained by collecting combustion facilities' exhaust gases are known to also contain other substances including NOx, SOx, and VOCs in addition to such components. In the case of site samples, these highly reactive substances may exist together and affect each other. Therefore, in the present study, one site sample was secured from each of a bituminous coal combustion facility and an LNG combustion facility and whether the concentrations of CH_4 and N_2O would change over time (24 hr, 96 hr, 144 hr, 192 hr) was checked. Since site samples could not be analyzed on the day of collection, an experiment was started 24 hr after the time point of sampling to

analyze the samples. In the case of CH_4, as with the results of analysis of the simulated gas (240 hr), the results of analysis using the site sample indicated that it could be stored for the full study period 192 hrs. Although N_2O was judged to be storable up to 144 hr through the experiment using the simulated gas, according to the results of the site sample experiment, its concentration was judged to change in the bag even when 96 hr had passed. Therefore, it was judged that if 96 hr would be taken after sampling before the sample would be analyzed, the concentration value should not be reliable.

In the present study, continuous collectors were used to check concentrations in order to check whether combustion facilities' CH_4 and N_2O emission concentrations were changing. The continuous collector is an instrument that can supplement the shortcomings of intermittent collectors that has been used previously and it can collect samples at night. However, the continuous collectors were made in the laboratory and had not been used in fuel combustion facilities thus far although they had been used in waste combustion facilities. Therefore, in the present study, whether the results of sample collection using continuous collectors were different from those using intermittent collectors was checked before using the instruments. According to the results of the checking, concentrations were not different between the two collecting methods with a 95% confidence interval.

In addition, the concentrations of CH_4 and N_2O generated by combustion facilities are known to vary with fuels. Therefore, in the present study, whether CH_4 and N_2O emission concentrations varied with fuels used in combustion facilities was checked to select the combustion facility with the smallest change in concentrations before identifying the optimum number of samples to be

collected. When changes in CH_4 and N_2O emission concentrations among fuels used in combustion facilities were checked using continuous collectors, it was identified that bituminous coal combustion facilities emitted 0.36 ppm of CH_4 and 0.57 ppm of N_2O uniformly with a 95 % confidence interval. When B-C oil was used, 0.63 ppm of CH_4 and 0.26 ppm of N_2O were emitted uniformly. However, in the case of LNG combustion facilities, loads changed day and night and the concentration of CH_4 which is a major fuel of LNG combustion facilities changed drastically between 0.62 ppm in the day time and 119 ppm at night while N_2O was emitted at a concentration of 0.45 ppm uniformly irrelevant to the concentration of CH_4 .

In the present study, to derive appropriate number of samples to be collected for bituminous coal combustion facilities that showed uniform CH_4 and N_2O emission concentrations, a population was assumed using the concentrations of 14 samples collected using a continuous collector to use the cumulative CV method and G power. According to the results, the cumulative CV method needed four CH_4 samples and five N_2O samples and when G power was used to determine the numbers of samples to be collected, three CH_4 samples and four N_2O samples were judged to be necessary to derive reliable results.

The validity of these results was verified using the concentration values of samples collected using an intermittent collector during the study period. For the verification, four and five samples respectively were selected from among 22 samples collected using an intermittent collector through the random selection of SPSS and the mean values of these samples were compared with the mean value of 14 samples collected using a continuous collector. According to the results, the mean values of concentrations of four and five collected samples

were not different from the mean value of 14 samples collected using a continuous collector. Consequently, in the case of bituminous coal combustion facilities, if minimum four samples are collected and the mean value is collected, the concentration value should be reliable with a 95% confidence interval.

In the present study, sampling methods, sample storage periods, and the number of samples to be collected were presented as methods of enhancing reliability when calculating the concentrations of CH_4 and N_2O generated by combustion facilities. In the case of bituminous coal combustion facilities identified to have uniform CH_4 and N_2O concentrations, if at least four samples are collected under the conditions presented above and the samples are analyzed within 72 hr, the concentration value should be reliable. These results follow the principle of parsimony which is also called Occam's Razor. The principle of parsimony refers to selecting the simplest one when there are many arguments explaining the same phenomenon. Therefore, in cases where CH_4 and N_2O emission concentrations from facilities with similar tendencies, if these results are used to select appropriate numbers of samples that fit the situation of study, it should be helpful for calculating reliable concentration values.

Keywords : Greenhouse gas, Non-CO_2, Combustion facilities, Optimal sampling methodology