



저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 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](#) 

석사학위논문

지도교수 전의찬

연탄난로의 Non-CO₂ 배출계수 개발

세종대학교 대학원

기후변화협동과정

김 승 진

석사학위논문

지도교수 전의찬

연탄난로의 Non-CO₂ 배출계수 개발

Development of Non-CO₂ Emission Factor
of Coal Briquette

세종대학교 대학원

기후변화협동과정

김 승 진

석사학위논문

지도교수 전 의 찬

연탄난로의 Non-CO₂ 배출계수 개발

Development of Non-CO₂ Emission Factor
of Coal Briquette

이 논문을 석사학위논문으로 제출합니다.

2013년 6월

세종대학교 대학원

기후변화협동과정

김 승 진

이 논문을 김승진의
석사학위 논문으로 인준함.

2013년 6월

심사위원장 박 성 규 (인)

심사위원 사 재 환 (인)

심사위원
(지도교수) 전 의 찬 (인)

목 차

논문요약	v
제1장 서론	1
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구의 범위 및 방법	4
제2장 이론적 고찰	6
2.1 연탄의 제조과정	6
2.2 연탄의 연소 특성	8
2.3 Non-CO ₂ 발생	9
2.4 연탄의 CO ₂ 배출계수	11
2.5 연탄 사용 현황	13
제3장 연구방법	17
3.1 Non-CO ₂ 배출계수 개발 방법	17
3.2 분석시료 제조	20
3.3 연료 분석 방법	22
3.3.1 발열량 분석 방법	22
3.3.2 원소 분석 방법	23
3.3.3 발열량 및 원소 분석의 재현성 평가	24
3.4 배출가스 시료 채취 방법	27

3.5 배출가스 농도 분석 방법	30
3.5.1 CH ₄ 및 N ₂ O 농도 분석 방법	30
3.5.2 배출가스 분석기 재현성 평가	32
제4장 결과 및 고찰	33
4.1 연료 분석 결과	33
4.1.1 발열량 분석 결과	33
4.1.2 원소 분석 결과	34
4.2 연탄난로의 CH ₄ 농도 분석	35
4.2.1 연탄난로의 공기주입구 폐쇄시 CH ₄ 농도	35
4.2.2 연탄난로의 공기주입구 개방시 CH ₄ 농도	37
4.2.3 연탄난로의 공기주입구를 개폐에 따른 CH ₄ 농도 비교	39
4.3 연탄난로의 N ₂ O 농도 분석	40
4.3.1 연탄난로의 공기주입구를 폐쇄시 N ₂ O 농도	40
4.3.2 연탄난로의 공기주입구를 개방시 N ₂ O 농도	42
4.3.3 연탄난로의 공기주입구 개폐에 따른 N ₂ O 농도 비교	44
4.4 연탄난로의 배출가스 온도와 Non-CO ₂ 농도 비교	45
4.5 연탄난로의 배출가스 온도와 Non-CO ₂ 농도 상관분석	48
4.6 연탄난로의 Non-CO ₂ 배출계수 산정	51
4.7 연탄난로의 Non-CO ₂ 배출량 산정	55
제5장 결론	57
참고문헌	59
ABSTRACT	65

표 목차

<표 1> 무연탄 및 연탄의 CO ₂ 배출계수 비교.....	12
<표 2> 에너지원별 상대가격(연탄기준) 변화.....	13
<표 3> 연탄 제조용 무연탄 소비.....	14
<표 4> 국내무연탄 수요.....	15
<표 5> 2010년 서울소재 연탄제조업체의 용도별 연탄 판매현황.....	16
<표 6> CH ₄ 배출계수 산정 worksheet.....	18
<표 7> N ₂ O 배출계수 산정 worksheet.....	19
<표 8> 원소 및 발열량 분석의 실내 허용차.....	24
<표 9> 표준시료를 이용한 발열량 분석기의 재현성 평가 결과.....	25
<표 10> 표준가스를 이용한 배출가스 분석기의 재현성 평가 결과.....	32
<표 11> 연탄 시료의 발열량 분석 결과.....	33
<표 12> 연탄 시료의 원소 분석 결과.....	34

<표 13> 공기주입구 닫았을 때 배출가스 온도와 Non-CO ₂ 농도 상관분석 결과.....	49
<표 14> 공기주입구 열었을 때 배출가스 온도와 Non-CO ₂ 농도 상관분석 결과.....	50
<표 15> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 Non-CO ₂ 배출계수 산정 결과.....	52
<표 16> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 Non-CO ₂ 배출계수 산정 결과.....	52
<표 17> 본 연구의 Non-CO ₂ 배출계수와 2006 IPCC 가이드라인 기본배출계수 비교.....	53
<표 18> 연탄 1장의 Non-CO ₂ 배출계수 산정 결과.....	54
<표 19> 연탄난로의 Non-CO ₂ 배출량 산정 결과.....	55
<표 20> 연탄 1장 당 Non-CO ₂ 배출량 산정 결과.....	56

그림 목차

<그림 1> 연탄제조 공정도.....	7
<그림 2> 분석시료 제조 도구 및 기기.....	20
<그림 3> 연탄의 분석시료 제조 방법.....	21
<그림 4> 자동열량 분석기 및 정밀전자저울.....	22
<그림 5> 자동 원소 분석기.....	23
<그림 6> 표준시료를 이용한 원소분석기의 재현성 평가 결과.....	26
<그림 7> 온실가스 시료채취 방법.....	27
<그림 8> 연탄난로 구성 및 배출가스 시료 채취 지점.....	29
<그림 9> GC/FID와 GC/ECD.....	30
<그림 10> CH ₄ 검량선 작성 결과.....	31
<그림 11> N ₂ O 검량선 작성 결과.....	31
<그림 12> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 CH ₄ 농도 분석 결과 (1차 실험).....	36
<그림 13> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 CH ₄ 농도 분석 결과 (2차 실험).....	36

<그림 14> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH ₄ 농도 분석 결과 (1차 실험).....	37
<그림 15> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH ₄ 농도 분석 결과 (2차 실험).....	38
<그림 16> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH ₄ 농도 분석 결과 (3차 실험).....	38
<그림 17> 연탄난로 공기주입구를 개폐에 따른 CH ₄ 농도 분석 결과 비교.....	39
<그림 18> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 N ₂ O 농도 분석 결과 (1차 실험).....	41
<그림 19> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 N ₂ O 농도 분석 결과 (2차 실험).....	41
<그림 20> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 N ₂ O 농도 분석 결과 (1차 실험).....	42
<그림 21> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 N ₂ O 농도 분석 결과 (2차 실험).....	43
<그림 22> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 N ₂ O 농도 분석 결과 (3차 실험).....	43
<그림 23> 연탄난로 공기주입구를 개폐에 따른 N ₂ O 농도 분석 결과 비교.....	44
<그림 24> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 배출가스 온도와 CH ₄ 농도 비교.....	46
<그림 25> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 배출가스 온도와 N ₂ O 농도 비교.....	46
<그림 26> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 배출가스 온도와 CH ₄ 농도 비교.....	47
<그림 27> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 배출가스 온도와 N ₂ O 농도 비교.....	47

논문요약

연탄난로의 Non-CO₂ 배출계수 개발

우리나라는 온실가스 배출량 산정 시 국내 연구 자료의 부족으로 1996 IPCC 가이드라인에 따라 IPCC의 기본배출계수를 적용하고 있다. 하지만 우리나라 고유 연료인 연탄의 경우 연탄의 원료가 되는 무연탄에 대한 분류는 존재하나 연탄에 대한 분류가 없는 실정이다. 연탄의 원료인 무연탄의 온실가스 배출계수를 개발하기 위한 연구는 많이 진행되었지만, 연탄의 배출계수 개발의 경우는 CO₂ 배출계수 개발에 관한 연구만 진행되었을 뿐 Non-CO₂ 배출계수 개발 연구는 미비한 실정이다.

연탄제조에 사용되는 무연탄은 2011년을 기준으로 국내무연탄의 77 %에 해당하는 양이 소비되었으며, 이에 따라 연탄연소로 인해 발생하는 온실가스의 양 또한 적지 않을 것으로 판단된다. 높은 불완전 연소율과 주기적인 교체라는 연소 조건을 가지고 있는 연탄의 배출계수는 일반 무연탄의 온실가스 배출계수와는 차이가 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 연탄의 연소에 의해 발생하는 온실가스 중 특히 연소 조건에 영향을 많이 받는 CH₄와 N₂O의 배출 특성을 파악하고, 이들 온실가스의 배출량을 산정하기 위한 배출계수를 산정하고자 한다.

본 연구에서는 연탄의 Non-CO₂ 배출계수를 산정하기 위해 연탄제조업체에서 연탄을 구입하여 분쇄한 뒤 연료 분석을 실시하였고, 상업용 건물에 설치된 연탄난로에서 배출되는 배출가스를 채취하여 Non-CO₂ 농도 분석을 실시하였다. 그리고 이러한 분석 결과를 이용하여 Non-CO₂ 배출계수를 산정하였다.

연탄의 Non-CO₂ 배출계수는 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때로

나누어 각각 산정하였다. 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 CH₄ 배출계수는 18.14±1.66 kg/TJ, N₂O 배출계수는 2.98±0.35 kg/TJ로 산정되었으며, 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH₄ 배출계수는 11.28±0.70 kg/TJ, N₂O 배출계수는 6.25±0.57 kg/TJ로 산정되었다. 본 연구에서 산정된 연탄의 배출계수와 2006 IPCC 가이드라인에서 제시하고 있는 무연탄과 갈탄 연탄의 기본배출계수를 비교한 결과, 본 연구의 배출계수가 2006 IPCC 가이드라인에서 제시한 무연탄의 기본배출계수보다 CH₄의 경우 공기주입구를 닫았을 때는 약 18 배, 공기주입구를 열었을 때는 약 11 배 높은 것으로 나타났다. N₂O의 경우는 공기주입구를 닫았을 때는 약 2 배, 열었을 때는 약 4 배 높은 것으로 나타났다. 연탄난로의 연소방법과 유사한 고체연료 소량 공급 보일러의 기본배출계수와 비교하면, CH₄의 경우 공기주입구를 닫았을 때는 약 1.3 배, 공기주입구를 열었을 때는 약 0.8 배 높은 것으로 나타났다. N₂O의 경우는 공기주입구를 닫았을 때는 약 4.3 배, 열었을 때는 약 8.9 배 높은 것으로 나타났다.

기후변화협약 등 온실가스 관련 국제협상에서 효과적으로 대처하기 위해서는 우리나라의 온실가스 인벤토리를 정확히 산정해야하며, 신뢰도 높은 온실가스 인벤토리 작성을 위해서는 본 연구와 같이 우리나라 고유연료나 에너지 소비 시설을 대상으로 한 온실가스 배출계수를 산정 연구가 계속 되어야 할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 배출가스 온도와 연탄난로 공기주입구의 개폐여부만을 고려하였으며, 차후 연구에서 배출가스 중 NO_x, SO_x, O₂ 농도 등을 분석하여 적용한다면 대기오염 물질 및 연소조건에 따른 Non-CO₂ 농도의 회귀식을 산정 할 수 있을 것이라 판단된다.

주제어 : Coal Brigquette , Non-CO₂ , CH₄ , N₂O ,
Emission factor , Climate change

제1장 서론

1.1 연구 배경 및 목적

전 세계적으로 기후변화가 환경문제로 인식됨에 따라 기후변화를 유발하는 물질에 대한 관심 또한 높아지고 있다. 기후변화를 유발하는 원인 물질은 CO₂, CH₄, N₂O 등과 같은 온실가스로 알려져 있으며, 이는 주로 화석연료의 연소와 같은 인간 활동에 의해 발생한다(MacCarty, 2007). 인간 활동에 의해 배출된 온실가스는 지난 100년 동안 지구의 평균 기온을 약 0.74 °C 상승시켰으며, 전 세계적으로 해수면 상승과 가뭄, 사막화, 생물 다양성 감소 등과 같은 다양한 기후변화 현상을 야기하였다(김종춘, 2011).

이러한 기후변화 현상에 대응하기 위해 세계 192개국은 1992년 브라질 리우에서 지구온난화방지를 위한 UN기후변화협약(UNFCCC, The United Nations Framework Convention on Climate Change)을 체결하였고, 온실가스 배출량 감축과 이를 위한 국가별 정책수립 및 시행 등을 합의하였다. 특히 1997년 제3차 당사국총회에서 채택된 교토의정서(Kyoto Protocol)를 중심으로 전 세계적 차원에서 온실가스 배출량을 감축하기 위해 노력하고 있다.

우리나라는 1993년 12월에 47번째로 기후변화협약에 가입한 후 2002년 11월에 교토의정서를 비준하였지만 비 부속서 I 국가(Non-Annex I Party)로 분류되어 온실가스 감축의무가 없어 국가보고서를 통해 국가 온실가스 통계 결과만을 발표하고 있다. 하지만 2010년 기준 온실가스 배출량이 세계 7위 국가인 우리나라는 온실가스 감축을 위한 노력에 동참하지 않을 수 없는 실정이다. 온실가스 감축에 대한 국내외적 압력에 대응하고 효과적인 대책을 수립하기 위해서는 기후변화 원인물질인

온실가스의 배출량이 정확하게 산정되어야 한다. 이를 위해서는 온실가스 배출원을 파악하고 이러한 배출원에서 배출되는 온실가스의 정확한 측정 및 분석이 필요하다.

2009년 기준 국내 온실가스 총배출량은 607.6 백만 톤 CO₂이며, 이 중 에너지 부문의 온실가스 배출량이 국내 온실가스 총배출량의 약 85 %정도를 차지하고 있다. 국내 온실가스 총배출량 중 Non-CO₂에 해당하는 CH₄와 N₂O의 배출은 각각 4.6 %와 2.1 %를 차지하고 있다(대한민국정부, 2011). 특히, CH₄와 N₂O의 지구온난화지수(GWP, Global Warming Potential)는 CO₂와 비교하여 각각 21 배, 310 배에 달한다(IPCC, 2006). EPA(Environmental Protection Agency), IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change), WRI/WBCSD(World Resources Institute and World Business Council for Sustainable Development) 등 주요기관에서는 CO₂와 더불어 CH₄와 N₂O에 대한 배출량 및 배출계수를 중요한 지표로 설정하고 있으며, 이에 따라 세계 각국의 보고서에서는 CO₂와 더불어 CH₄와 N₂O의 배출량 및 배출계수를 함께 제시하고 있다(IPCC, 2006).

Non-CO₂에 해당하는 CH₄와 N₂O의 경우, 연소 특성 및 조건, 기술적 요소, 그 이외에도 여러 인자들의 영향을 받는다고 알려져 있다. 따라서, 2006 IPCC 가이드라인에서는 사업장 배출계수를 개발하여 사용하는 Tier 3 방법으로 Non-CO₂의 배출량을 산정할 것을 권고하고 있다(IPCC, 2006).

현재 국내에서는 온실가스 배출량 산정 시 국내 연구 자료의 부족으로 1996 IPCC 가이드라인에 따라 IPCC의 기본배출계수를 적용하고 있는 실정이다. 하지만, 우리나라 고유 연료인 연탄의 경우 연탄의 원료가 되는 무연탄에 대한 분류는 존재하나 연탄에 대한 분류가 없는 실정이다. 연탄의 원료인 무연탄의 CO₂ 배출계수와 Non-CO₂ 배출계수에 대한 연구는 많이 진행되었지만(Lee et al, 2012a; Lee et al, 2012b), 연탄의 배출계수에 관한 연구는 CO₂만 진행되었을 뿐(이정우, 2011) Non-CO₂에 대한 연구는 미비한 실정이다.

연탄의 경우 1960년대 이후 민수용 화석연료로서 사용량이 증가해 왔으나, 연탄

연소에 의한 CH_4 와 N_2O 발생에 대한 정보는 부족한 실정이다. 연탄 제조에 사용되는 무연탄은 2011년 기준 1,822,000 톤으로 이는 국내무연탄의 77 %에 해당하는 양으로, 이에 따라 연탄연소로 인해 발생하는 온실가스 양은 적지 않을 것으로 판단된다(에너지경제연구원, 2012). 또한, 연탄은 높은 불완전 연소율로 연소되는 것과 주기적으로 교체해야 하는 연소 특성 및 조건이 있어 일반 무연탄의 온실가스 배출계수와는 차이가 있을 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 연탄난로의 연소온도 및 공기주입구의 개폐여부에 따른 CH_4 와 N_2O 의 배출 특성을 파악하고 각각의 배출계수를 개발하고자 한다. 개발된 배출계수는 IPCC에서 제시하고 있는 무연탄 및 갈탄 연탄(Brown Coal Briquettes), 소량 공급 보일러 등의 기본배출계수와 비교해보고자 한다.

1.2 연구의 범위 및 방법

우리나라의 고유연료인 연탄은 무연탄을 압축 및 성형하여 제조된다. 이러한 연탄을 이용하는 난방형식은 연탄보일러와 연탄난로로 구분할 수 있는데, 본 연구에서는 설치 및 운영이 간편하여 상업용이나 화훼용으로 많이 사용되고 있는 연탄난로를 대상으로 연구를 진행하였다.

본 연구에서 사용한 연탄은 연탄제조업체에서 구입하여 분쇄한 후 발열량 및 원소 분석을 실시하였고, 상업용 건물에 설치된 연탄난로에서 배출되는 배출가스를 채취하여 Non-CO₂ 농도 분석을 실시하였다. CH₄나 N₂O와 같은 Non-CO₂ 농도는 연소 방법 및 조건에 영향을 많이 받으므로 연탄난로의 온도를 측정하여 온도 변화에 따른 CH₄, N₂O의 배출특성을 규명하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 연탄난로에서 조작성이 가능한 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때 배출되는 배출가스를 각각 채취하여 CH₄와 N₂O 농도를 분석하였다. 이렇게 분석된 CH₄ 및 N₂O의 농도를 이용하여 연탄난로의 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때의 CH₄, N₂O 배출계수를 각각 산정하였다. 또한, 본 연구에서 산정된 연탄의 CH₄와 N₂O 배출계수를 2006 IPCC 가이드라인에 제시된 무연탄의 기본배출계수와 상호 비교 분석하였다.

본 연구의 방법 및 절차는 다음과 같다.

1. 연탄의 원료인 무연탄의 소비 현황을 조사하고, 기존 유사 연구와 이론을 검토하여 연탄의 Non-CO₂ 배출계수 산정 방법에 대해 고찰한다.
2. CH₄, N₂O 배출계수 산정을 위한 분석시료 제조 및 발열량 분석과 원소 분석을 실시하며, 발열량 분석과 원소 분석 기기에 대한 재현성 평가를 실시한다.
3. 현장조사를 통해 연탄난로의 배출가스를 포집하고 GC/FID와 GC/ECD를 이용하여 CH₄, N₂O 농도분석을 실시한다. 또한, GC/FID와 GC/ECD에 대한 재현성 평가를 실시한다.
4. 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때 배출되는 배출가스를 각각 채취하여 CH₄와 N₂O 농도를 분석하였으며, 이때 연탄난로의 온도를 측정하여 온도변화에 따른 CH₄, N₂O의 배출 특성을 규명한다.
5. 연료 분석 및 배출가스 농도분석 등을 이용하여 CH₄와 N₂O 배출계수를 산정하고 2006 IPCC 가이드라인에서 제시하고 있는 무연탄과 갈탄 연탄, 고체연료 소량 공급보일러의 기본배출계수와 비교 분석한다.

제2장 이론적 고찰

2.1 연탄의 제조 과정

연탄은 원료탄인 무연탄에 적당량의 수분을 첨가하여 윤전기에 투입하고 압력을 가하는 과정을 통해 제조되며, 연탄의 원료탄인 무연탄은 탄광에서 연탄공장까지 직접 공급된다(대한석탄공사, 2001). 탄광에서 직접 공급된 무연탄은 연탄공장의 저탄장에 적재해두며, 연탄의 응집력을 높이기 위해 적재된 무연탄에 물을 첨가한다. 무연탄은 생산된 지역마다 성분 및 열량이 상이하므로, 저탄시 열량별로 구분한다. 저탄된 무연탄은 연탄이 일정한 열량을 낼수 있도록 배합되고 자갈이나 모래와 같은 이물질을 분리시킨 후 분쇄기를 이용하여 일정크기로 분쇄된다. 이후 적당량의 수분이 첨가되는데, 무연탄과 수분의 배합 비율은 일반적으로 9:1이다. 수분이 첨가된 무연탄은 윤전기를 통해 연탄으로 만들어지고 생산된 연탄은 컨베이어 벨트를 이용하여 밖으로 이동된다(김정숙, 2011).



원재료를 열량별로
구분하여 저탄



환마크랏샤를 이용,
일정크기로 원재료를 분쇄



윤전기를 이용하여
연탄모양 성형



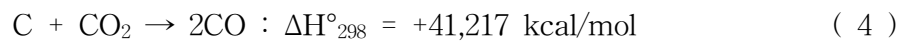
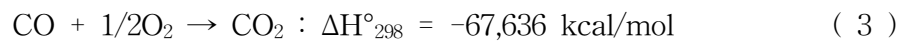
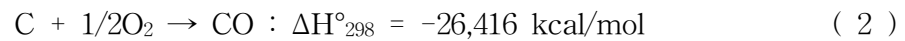
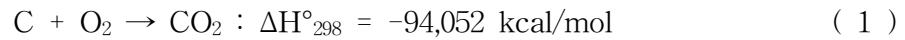
선별과정을 통한
제품의 외관검사

자료) 한국광해관리공단 홈페이지

<그림 1> 연탄제조 공정도

2.2 연탄의 연소 특성

연탄은 연소되면 연탄 중의 탄소가 CO₂로 전환이 되지만, 불완전 연소로 인하여 고농도의 CO 등이 발생하는 것으로 보고되어지고 있다(김동욱, 2007). 그 중 무연탄을 성형하여 만든 연탄은 주성분인 탄소 이외에 수분, 휘발분, 회분 등을 포함하고 있으나, 수분과 휘발분은 대부분 연소 초기에 증발하기 때문에 주요 연소반응은 식 (1) ~ (4)와 같이 정리할 수 있다(한국동력자원연구소, 1989).



연탄은 연소 초기에 표면이 산소와 반응을 시작하여 탄소가 CO₂와 CO로 산화되며, 확산단계에서는 발생된 기체 산화물 중 CO₂가 가열된 탄소와 반응하여 CO로 환원되는 Boundouard 반응이 일어난다. 이후, 연탄 외부로 확산된 CO 중 일부가 다시 O₂와 반응하여 CO₂로 전환된다(한국동력자원연구소, 1989; 김동욱, 2007).

2.3 Non-CO₂ 발생

연소 중 발생하는 질소산화물은 연소 시 공기 중의 O₂가 고온에서 N₂ 분자를 산화시켜 발생하는 thermal NO_x와 연료 중에 화학적으로 결합된 질소가 산화되어 발생하는 fuel NO_x 그리고 연소 시 발생한 탄화수소가 공기 중의 질소와 반응하여 발생하는 prompt NO_x 등으로 구분할 수 있다. 대부분의 연소로에서는 thermal NO_x가 많은 부분을 차지하고 있지만 유기질소 화합물을 다량으로 포함하고 있는 폐기물을 소각시킬 때는 fuel NO_x가 매우 중요한 요인이 된다. 또한, 비교적 낮은 온도에서 운전되는 유동층 연소에서도 fuel NO_x는 NO_x 생성에 중요한 요인이 된다. thermal NO_x는 공기 중의 질소가 매우 높은 온도에서 질소원자도 분해된 후 산화되어 생성된다(Wojtowicz, 1993).



식 (5)와 (6)은 Zeldovich mechanism으로 thermal NO_x 생성에 대한 주 반응으로 보고되고 있으나, 식 (7) ~ (10)의 반응에서도 NO_x가 생성될 수 있다. 또한, 이렇게 생성된 N₂O는 식 (11) ~ (13)와 같이 분해될 수 있다(Liu et al., 2012; 백진영, 2003; Chen et al., 2001; Li et al., 1998).





NO와 N₂O의 발생은 과잉공기와 온도에 따라 차이가 있다. NO와 N₂O 발생은 공기량이 많을수록 증가하지만 온도에는 대응적인 관계에 있다. NO는 온도가 증가하면 발생량이 증가하고, N₂O는 온도가 증가하면 발생량이 감소한다(백진영, 2003; 산업자원부, 2000; Boemer, 1993; Wojtowicz, 1993). 이는 일반적으로 온도가 증가할 때 N₂O 분해반응의 반응속도가 증가되어 N₂O가 쉽게 분해되기 때문이다(Lee et al., 1994; Goel et al, 1994; Peter et al., 1993; Johnsson et al., 1991; Iisa, 1991). 이러한 N₂O에 대한 발생과 분해 메카니즘은 아직 확실하게 정의할 수 없지만, 몇몇 연구자들의 연구결과에 의하면 N₂O발생의 영향인자는 온도, 과잉공기량, 연료 종류 등이라고 보고되고 있다. 현재까지 제안된 N₂O 저감 방법으로는 고온연소, 저 과잉공기로 연소, 촉매기능을 갖는 물질을 첨가하는 방법 등이 있다(Shimizu et al., 1997; Amand et al., 1993; Peter et al., 1993; Shimizu et al., 1993; Tullin et al., 1993; Moritomi et al., 1991; Gulyurtlu et al, 1991)

CH₄은 자연 발생원에 의한 배출량이 총배출량의 약 30 %를 차지하며, 자연 발생원 중 가장 많은 양을 차지하고 있는 배출원은 습지이다. 또한, 인위적 배출원은 에너지산업, 반추동물, 논, 매립지 등이 있으며, 그 중 에너지산업과 반추동물이 높은 비율을 차지하고 있다. 이러한 CH₄는 논이나 매립지에서의 발생 원인에 관한 연구는 많이 진행되었지만(김진호, 2011; Andersen et al, 2010; Jing et al., 2009; 김평화, 2009), 에너지산업에서의 발생 원인에 대한 연구는 미비한 수준이다. 에너지산업에서 발생하는 CH₄는 연료 특성이나 일반적으로 불완전 연소에 의해 생성되는 미량성분으로 알려져 있으며, 이러한 CH₄ 농도는 온도가 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 가지고 있다(류호정 외, 2011; 에너지관리공단, 2008; Korhonen, 2001).

2.4 연탄의 CO₂ 배출계수

연탄의 연소 시 발생하는 CO₂와 CO 등에 관한 연구는 많이 진행되었지만(이정우, 2011; 김동욱, 2007; 봉춘근 외, 1994; 한국동력자원연구소, 1989; 장두원 외, 1985), CH₄와 N₂O에 관한 연구는 미비한 실정이다. <표 1>에서 보는 바와 같이, 이정우(2011)는 연탄의 연료분석 방법을 이용하여 CO₂ 배출계수를 97,696 kg/TJ로 산정하였는데, 이는 2006 IPCC 가이드라인에서 제시하는 무연탄의 CO₂ 배출계수(98,300 kg/TJ)와 유사하다.

본 연구에서도 연료소비량을 산정하기 위해 연료분석을 실시하였으며, 이러한 연료분석 값을 이용하여 CO₂ 배출계수를 산정하였다. 산정결과 CO₂ 배출계수는 96,592 kg/TJ로 이정우(2011)의 연구결과와 같이 2006 IPCC 가이드라인의 무연탄 CO₂ 배출계수와 유사하게 산정되었다. 그러나 분석이 아닌 실측을 통해 산정하는 Non-CO₂ 배출계수는 연소방법 및 운전조건에 따라 영향을 많이 받기 때문에 CO₂ 배출계수와는 달리 무연탄 배출계수와 차이가 있을 것으로 판단된다.

우리나라에서 연탄은 1960년대 이후 민수용 화석연료로 사용되면서 그 사용량이 증가하였으나, 연탄의 연소에 의해 발생하는 CH₄와 N₂O에 대한 정보는 부족한 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 연탄의 연소과정에서 발생하는 CH₄와 N₂O의 배출 특성을 파악하고 이들 온실가스의 배출계수를 산정하고자 한다.

<표 1> 무연탄 및 연탄의 CO₂ 배출계수 비교

단위 : kg/TJ

구분	종류	CO ₂ 배출계수
2006 IPCC 가이드라인	무연탄	98,300
이정우(2011)	연탄	97,696
본 연구	연탄	96,592

2.5 연탄 사용 현황

우리나라의 연탄소비는 경제수준이 높아지기 시작한 1980년대부터 액화천연가스의 도입과 연탄 연소시 발생하는 유해가스, 사용에 대한 불편함 등의 이유로 감소하였으나(안재호, 1992; 김수철, 1979), 2000년대 초 유가 상승에 따른 난방비 부담의 증가로 인해 상대적으로 비용이 저렴한 연탄 사용이 증가하였다(김정숙, 2011). 연탄과 타 에너지의 상대가격은 <표 2>에서 보는 바와 같다. 2005년 기준 연탄은 다른 연료들에 비해 약 2 ~ 9 배 정도 저렴하다.

<표 2> 에너지원별 상대가격(연탄기준) 변화

단위 : 원/kcal

구분	1991	1995	2000	2005
연탄	1	1	1	1
등유	2.09	2.41	5.03	8.32
도시가스	1.35	1.47	2.40	5.56
프로판가스	2.88	3.28	5.41	8.55
전기	1.74	1.97	2.40	2.32

자료) 광해방지사업단, 2006

연탄 제조에 사용하는 무연탄의 소비량은 <표 3>에서 보는 바와 같이 2000년 약 1,192,000 톤이었으나, 2006년에는 약 2,327,000 톤, 2011년에는 약 1,822,000 톤을 보이고 있다(에너지경제연구원, 2012). 또한, 2011년 기준으로 연탄 제조용 무연탄 중 약 78 %는 난방이 시작되는 가을철(10월)부터 겨울철(3월)에 가장 높은 소비량을 보여 연탄이 난방시설에 주로 사용되는 것을 알 수 있다(이정우, 2011).

<표 3> 연탄 제조용 무연탄 소비

단위 : 천 톤

년도	무연탄 소비량		
	총 소비량	난방시기 소비량	난방시기 비율(%)
2000	1,192	885	74
2001	1,230	934	76
2002	1,175	916	78
2003	1,191	941	79
2004	1,385	1,108	80
2005	2,010	1,552	77
2006	2,327	1,647	71
2007	2,091	1,800	86
2008	2,289	1,944	85
2009	1,941	1,506	78
2010	1,859	1,405	76
2011	1,822	1,424	78

자료) 에너지경제연구원, 2012

*난방시기는 10월 ~ 3월

또한, 연탄의 원료인 무연탄의 수요는 <표 4>에서 보는 바와 같이 국내무연탄의 생산량이 감소함에 따라 총 수요량이 감소하는 것을 알 수 있다. 세부적으로 살펴보면 무연탄 총 수요량이 감소함에 따라 2006년에는 민수용과 발전용의 비율이 비슷하였으나 2011년에는 민수용이 약 77 %를 차지하였다(에너지경제연구원, 2012). 이는 발전용 무연탄의 수요는 감소하고 있으나 국내의 연탄수요는 지속적으로 이루어지고 있음을 나타낸다고 볼 수 있다.

<표 4> 국내무연탄 수요

단위 : 천 톤

년도	민수용		발전용		합계
	수요량	비율(%)	수요량	비율(%)	
2006	2,327	49	2,356	50	4,716
2007	2,091	49	2,156	51	4,254
2008	2,289	54	1,960	46	4,260
2009	1,941	59	1,360	41	3,309
2010	1,859	69	839	31	2,698
2011	1,822	77	543	23	2,365

자료) 에너지경제연구원, 2012

연탄제조업체가 생산하여 판매하는 연탄의 용도는 다양하다. 과거에는 대부분의 연탄이 가정용으로 사용되었으나, 현재는 <표 5>에서 보는 바와 같이 상업용이나 화훼용으로 많이 쓰이고 있다. 가정에서는 연탄보일러를 주로 사용하며, 상업용이나 화훼용으로는 연탄난로를 주로 사용하고 있다(김정숙, 2011).

<표 5> 2010년 서울소재 연탄제조업체의 용도별 연탄 판매현황

용도	판매량(톤)	판매수량(장)
가정용	7,549	2,096,770
상업용	7,662	2,128,480
화훼용	10,450	2,902,950
합 계	25,661	7,128,200

자료) 김정숙, 2011

제3장 연구방법

3.1 Non-CO₂ 배출계수 개발 방법

CO₂는 연료의 원소 분석을 통해 신뢰도 높은 배출계수를 산정할 수 있지만, CH₄나 N₂O와 같은 Non-CO₂ 배출계수는 연소 방법 및 기술 등의 연소 조건에 따라 여러 가지 가변적인 영향을 받을 수 있다(IPCC, 2006). 이에 따라 본 연구에서는 연료의 발열량 분석 및 원소 분석 결과와 연탄난로 배출가스의 농도 측정 결과를 이용하여 배출계수를 산정하였다. 실측을 통한 CH₄와 N₂O 배출계수 산정 방법은 <표 6>과 <표 7>에 제시하였으며, 이를 단계별로 살펴보면 총 5단계의 worksheet로 구성할 수 있다.

1단계는 탄소(Carbon) 함량, 수소(Hydrogen) 함량, 전수분량을 원소분석기와 오븐을 이용하여 분석 및 측정한다. 2단계에서는 연탄의 총발열량을 발열량 분석기를 이용하여 측정한다. 측정한 연탄의 총발열량을 1단계에서 분석한 수소 함량 값을 이용하여 순발열량으로 전환하고, 연탄 소비량 등을 조사한다. 3단계에서는 연탄난로의 배출가스를 채취하고 배출가스 채취시 유량을 측정한다. 채취한 배출가스는 실험실에서 GC-ECD, GC-FID를 이용하여 농도를 분석한다. 4단계에서는 CH₄와 N₂O의 배출량을 산정하고 5단계에서는 2단계에서 조사한 연료 소비량을 이용하여 각각의 배출계수를 산정한다.

<표 6> CH₄ 배출계수 산정 worksheet

Step 1					
Item	Carbon of fuel (dry basis)	Hydrogen of fuel (dry basis)	Hydrogen of fuel (as received basis)	Total moisture	
Sub-Item	A	B	C	D	
Unit	%	%	%	%	
Calculation			$B \times ((100-D)/100)$	44	
Step 2					
Item	Gross heating value (dry basis)	Gross heating value (as received basis)	Net heating value (as received basis)	Fuel consumption rate	Heating output
Sub-Item	E	F	G	H	I
Unit	kcal/kg	kcal/kg	%	ton/hr	TJ/hr
Calculation		$E \times ((100-D)/100)$	$(F - \{600 \times (9 \times C + D)\}) \times 4.1868 \times 10^{-6}$		$G \times H$
Step 3					
Item	Volume concentration	Mass concentration	Flow rate		
Sub-Item	J	K	L		
Unit	ppm	mg/m ³	m ³ /hr		
Calculation		$J \times (16/22.4)$			
Step 4					
Item	CH ₄ emission				
Sub-Item	M				
Unit	kg/hr				
Calculation	$K \times L / 10^6$				
Step 5					
Item	CH ₄ emission factor				
Sub-Item	N				
Unit	kg/TJ				
Calculation	M/I				

<표 7> N₂O 배출계수 산정 worksheet

Step 1					
Item	Carbon of fuel (dry basis)	Hydrogen of fuel (dry basis)	Hydrogen of fuel (as received basis)	Total moisture	
Sub-Item	A	B	C	D	
Unit	%	%	%	%	
Calculation			$B \times ((100-D)/100)$	44	
Step 2					
Item	Gross heating value (dry basis)	Gross heating value (as received basis)	Net heating value (as received basis)	Fuel consumption rate	Heating output
Sub-Item	E	F	G	H	I
Unit	kcal/kg	kcal/kg	%	ton/hr	TJ/hr
Calculation		$E \times ((100-D)/100)$	$(F - \{600 \times (9 \times C + D)\}) \times 4.1868 \times 10^{-6}$		$G \times H$
Step 3					
Item	Volume concentration	Mass concentration	Flow rate		
Sub-Item	J	K	L		
Unit	ppm	mg/m ³	m ³ /hr		
Calculation		$J \times (44/22.4)$			
Step 4					
Item	N ₂ O emission				
Sub-Item	M				
Unit	kg/hr				
Calculation	$K \times L / 10^6$				
Step 5					
Item	N ₂ O emission factor				
Sub-Item	N				
Unit	kg/TJ				
Calculation	M/I				

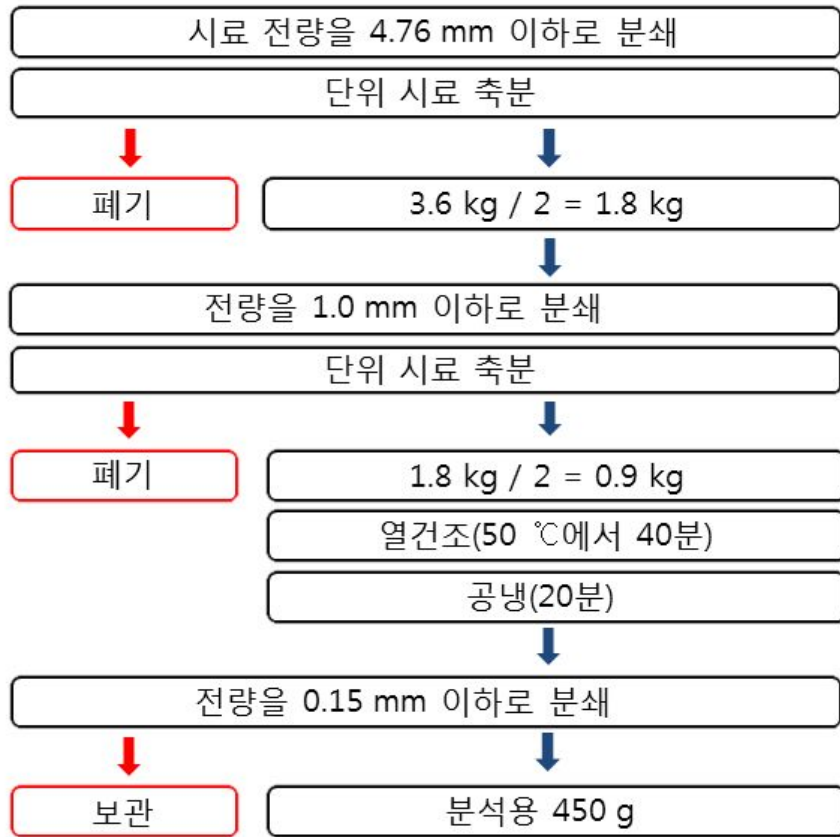
3.2 분석시료 제조

본 연구에서는 “KS E 3702 석탄류 및 코크스류의 샘플링 방법 및 전수분·습분 측정 방법”이 폐지됨에 따라 “KS E 3707 석탄류 및 코크스류의 발열량 측정 방법” “KS E ISO 1988 무연탄-샘플링” 등의 국내 규격을 참고하여 연탄의 분석시료를 제조하였다.

분석시료는 <그림 2>의 도구 및 기기를 사용하여 <그림 3>의 방법으로 제조하였다. 연탄 전량을 무쇠절구를 이용하여 4.76 mm 이하로 분쇄한 후 원추 4분법을 이용하여 축분한 후, 막자사발을 이용하여 전량 1.0 mm 이하로 2차 분쇄하여 축분하였다. 3차 분쇄는 분쇄기(Hankook Crucher & Mill)를 이용하여 전량 0.15 mm 이하로 분쇄하였으며, 분쇄 전에 열건조(50 ℃에서 1시간) 후 공냉(20분)을 실시하였다. 또한, 전수분을 측정하기 위하여 일부 시료는 107 ℃의 오븐에 1시간 건조한 후 감량된 무게를 측정하였다(KS E 3707, 2001; KS E ISO 1988, 2003). 분석시료는 연탄 1장 당 1개씩 총 10개를 제조하였다.



<그림 2> 분석시료 제조 도구 및 기기



<그림 3> 연탄의 분석시료 제조 방법

3.3 연료 분석 방법

3.3.1 발열량 분석 방법

본 연구에서는 연탄의 발열량을 측정하기 위해 IKA사의 자동열량 분석기 (IKA-C2000, Germany)를 사용하였다. 분석용 시료는 정밀전자저울(Mettler Toledo-AB204S, Switzerland)을 이용하여 0.0001 g까지 정확히 정량하였다. IKA사의 자동열량 분석기의 일반적인 원리는 측정하고자하는 물질을 태워 발생하는 열로 냉각수의 온도를 변환시켜 그 차이에 따라 열량을 측정하는 것이다. 본 연구에서는 냉각수로 증류수를 사용하고, 냉각수의 온도는 25 ℃로 설정하여 Isoperibolic at 25 ℃ mode로 분석하였다(ISO 1928, 2009; KS E 3707, 2001, ASTM D 2015-91, 1991).



<그림 4> 자동열량 분석기 및 정밀전자저울

3.3.2 원소 분석 방법

원소 분석은 시료 중의 탄소, 수소, 질소, 황 함량 등을 측정하는 방법으로, 석탄류 중의 원소함량을 측정하는 방법에는 자동원소분석기(Automatic Elemental Analyzer)를 이용한 분석이 가장 많이 활용되고 있다. 자동 원소 분석기의 분석 방식은 Dynamic flash combustion method로, 이는 화합물내의 원소들을 각각 산화시켜 컬럼으로 분리시킨 후, TCD 검출기를 이용하여 정량하는 방식이다. 본 연구에서는 연탄의 탄소함량 및 수소함량을 측정하기 위해 자동원소분석기(Thermo Finnigan-Flash EA 1112, USA)를 이용하였으며, 노내 온도(Furnace temperature)를 950 °C, TCD의 오븐 온도(Oven temperature)를 70 °C로 설정하였다. 컬럼은 길이 2 m의 ParaQ-X를 사용하였으며, 운반가스(He 99.999 %, MS Gas Corporation), 산소(O₂ 99.99 %, Dong Min Specialty Gases), reference가스의 유량은 각각 140, 240, 100 mL/min으로 설정하였다(ASTM D 3176-89, 2002; ASTM D 3178-89, 2002).



<그림 5> 자동 원소 분석기

3.3.3 발열량 및 원소 분석의 재현성 평가

발열량 및 원소 분석의 신뢰도 향상을 위하여 기기에 대한 재현성 평가를 실시하였다. KS E 3709(1999)에서 제시하고 있는 탄소, 수소, 발열량의 실내 허용차는 <표 8>에서 보는 바와 같다.

<표 8> 원소 및 발열량 분석의 실내 허용차

분석 · 시험 항목		실내 허용차	
		n = 2	n = 3
원소 분석 (%)	탄소	0.30	0.40
	수소	0.15	0.18
발열량 분석 (J/g)		167	

가. 발열량 분석기 재현성 평가

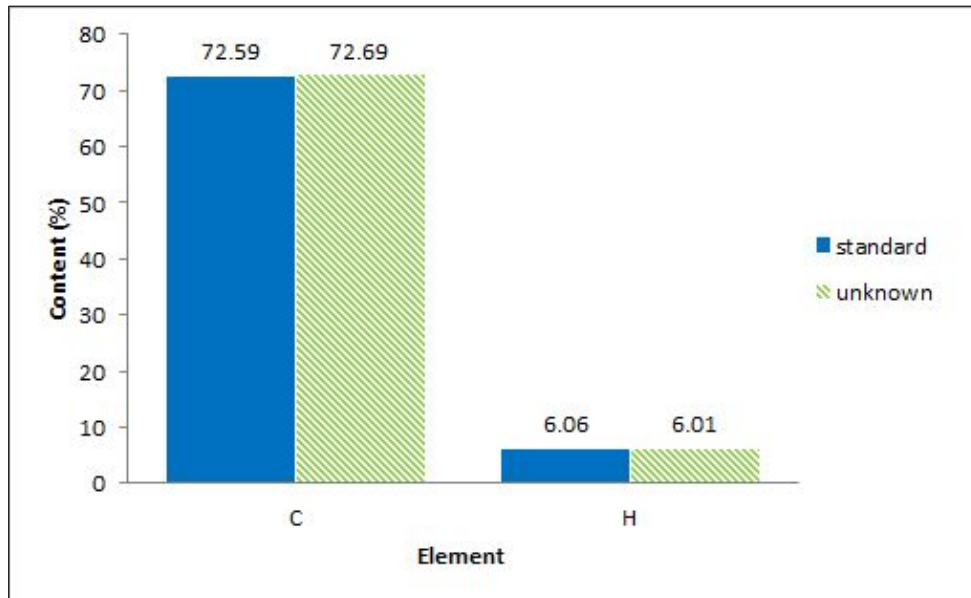
발열량 분석기의 재현성은 발열량 분석의 표준시료인 Benzoic acid(IKA, 발열량 : 26,460±37.7 J/g)를 5회 반복 분석하여 평가하였다. <표 9>에서 보는 바와 같이 평균 표준시료의 발열량은 26,464±9.15 J/g으로 표준시료 발열량과의 오차범위가 16 J/g 이하인 26,451 ~ 26,476 J/g이고, 상대표준편차(RSD)는 0.03 %로 매우 우수한 재현성을 보였다.

<표 9> 표준시료를 이용한 발열량 분석기의 재현성 평가 결과

시료	표준시료의 무게 (g)	총발열량 (J/g)
1	0.5354	26,467
2	0.5375	26,466
3	0.5332	26,451
4	0.5342	26,461
5	0.5367	26,476
Mean		26,464
SD		9.15
RSD (%)		0.03

나. 원소 분석기 재현성 평가

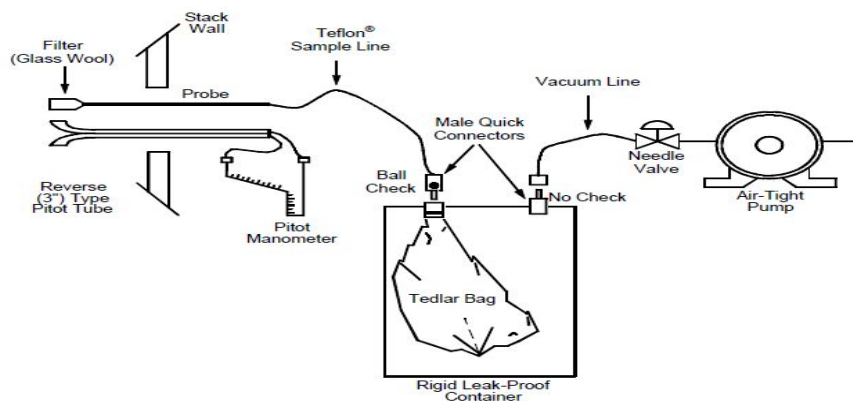
원소 분석기의 재현성 평가는 원소 분석의 표준시료인 BBOT (2,5 - bis(5 - tert - butyl - benzoxazolyl) thiophene : C = 72.59 %, H = 6.06 %, N = 6.54 %, S = 7.43 %, O = 7.42 %)를 사용하여 실시하였다. 원소 분석기의 재현성은 BBOT 표준시료의 각 원소 함량을 입력한 상태와 입력하지 않은 Unknown 상태에서 각각 분석한 뒤 비교하여 평가하였다. 표준시료 분석 결과 탄소 함량은 원소 함량을 입력한 표준시료(standard)에서는 72.59 %, 입력하지 않고 분석한 시료(unknown)에서는 72.69 %로 분석되었으며, 수소 함량은 각각 6.06 %, 6.01 %로 분석되었다. <그림 6>에서처럼 절대 값의 차는 탄소함량의 경우 0.10 %, 수소함량의 경우 0.05 %로 우수한 재현성을 나타냈다.



<그림 6> 표준시료를 이용한 원소분석기의 재현성 평가 결과

3.4 배출가스 시료 채취 방법

연탄난로에서 배출되는 CH₄ 및 N₂O를 채취하기 위하여 우리나라 대기오염공정 시험법에 준하거나 이와 동등한 방법(US EPA, 2000)을 적용하였다. <그림 7>과 같이 시료채취 장치를 설치하여 온실가스를 채취하였으며, 시료채취 장치는 내부에 음압을 걸어 압력차를 이용하여 시료를 채취하는 진공포집법을 사용하였다. 배출가스에 포함된 수분은 시료채취 장치 전단에 입상 무수염화칼슘(Duksan, Korea)을 이용한 흡습병을 설치하여 제거하였으며, 시료포집용기는 10 L 용량의 Tedlar bag(SKC, US)을 이용하였다. 또한, 시료채취와 동시에 무수염화칼슘(Duksan, Korea)을 담은 흡습병을 이용하여 배출가스 중 수분의 양과 L-Type Pitot Tube(Dwyer, US)을 이용하여 동압을 측정하였다. 배출가스 온도는 K-Type 전자 온도계(RS-232 Thermolog, Taiwan)를 이용하여 측정하였다. 배출가스 시료는 대표성 있는 농도측정을 위해 연탄이 연소하기 시작할 때부터 1시간 간격으로 연탄을 교체하기 전까지 채취하였다.



자료) US EPA, 2000

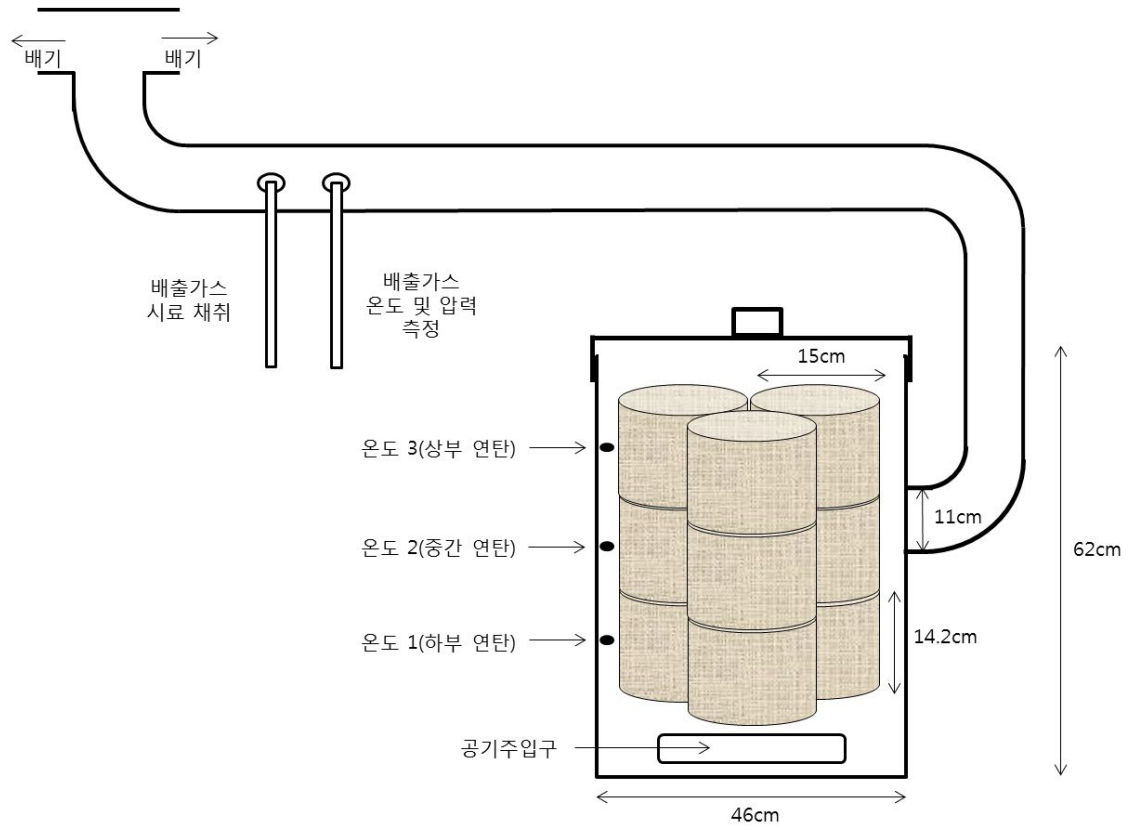
<그림 7> 온실가스 시료채취 방법

연소시설에서 발생하는 CH_4 나 N_2O 와 같은 Non- CO_2 는 연소 방법 및 기술 등에 의해 차이를 보인다(IPCC, 2006). 따라서, 본 연구에서는 연탄난로의 공기주입량을 각각 달리하여 CH_4 와 N_2O 의 발생 특성을 살펴보았다. 본 연구에서는 <그림 8>에서 보는 바와 같이, 3구3탄 연탄난로를 이용하였다.

연탄난로는 200mesh 이하의 입도까지 미분화시킨 석탄을 공기와 함께 연소실내로 분사시켜 연소하는 미분탄 보일러와는 달리 지름 15 cm, 높이 14.2 cm의 고�형연료인 연탄을 직접 연소한다. 연탄은 하부부터 서서히 연소하여 상부로 불꽃이 올라가며 연소한다.

연탄난로는 미분화되지 않은 고�형연료를 연소하기 때문에 미분탄 보일러와는 달리 연탄을 한번 교체 하면 장시간 연소를 유지하는 성질을 가지고 있다. CH_4 와 N_2O 의 농도를 분석하기 위한 배출가스의 시료채취시간은 연탄난로의 하부연탄이 절반정도 연소했을 때를 기준으로 하여 하부연탄과 중간연탄이 모두 연소하고 상부연탄이 절반정도 연소했을 때까지로 정하였으며, 시료채취는 1시간 간격으로 진행하였다. 하부연탄이 절반정도 연소했을 때부터 상부연탄이 절반정도 연소했을 때까지의 시간은 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때 각각 5번의 예비실험을 실시하였다. 그 결과, 연소시간은 공기주입구를 닫았을 때에는 평균 24시간, 공기주입구를 열었을 때에는 평균 10시간이 소요되었다.

또한, <그림 8>에서 보는 바와 같이 1시간 간격으로 시료채취를 실시할 때마다 각각의 연탄 중간부분에서 K-Type 전자온도계(RS-232 Thermolog, Taiwan)를 이용하여 연탄난로 내부 온도를 측정하였다.



<그림 8> 연탄난로 구성 및 배출가스 시료 채취 지점

3.5 배출가스 농도 분석 방법

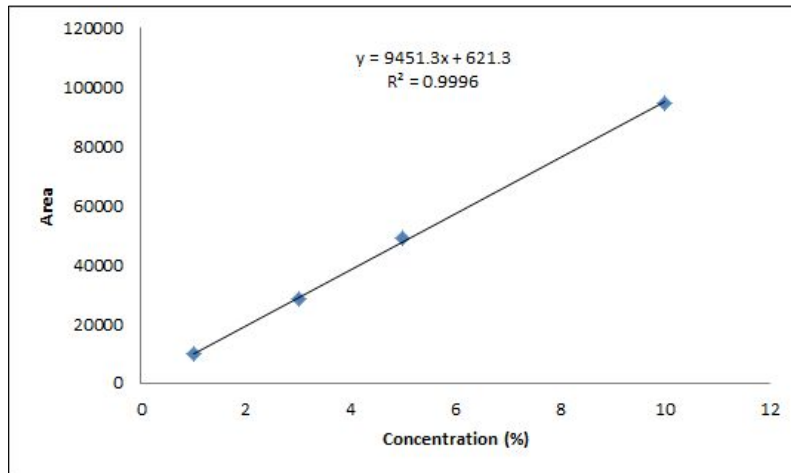
3.5.1 CH₄ 및 N₂O 농도 분석 방법

연탄난로의 CH₄ 및 N₂O 농도는 10 L 용량의 Tedlar bag을 이용하여 배출가스를 채취한 후 실험실에서 기체크로마토그래피(CP-3800, Varian)를 이용하여 분석하였다. Detector로는 CH₄ 분석에 FID, N₂O 분석에 ECD를 이용하였다. CH₄를 분석하기 위해 Stainless steel 길이 1 m, 외경 3.175 mm의 Porapak Q 80/100 mesh 컬럼(Restek)을 사용하였으며, N₂O 분석을 위해서는 Stainless steel 길이 3 m, 외경 3.175 mm의 Porapak Q 80/100 mesh 컬럼을 사용하였다. FID, Oven, Injector의 온도는 각각 250, 70, 120 °C로 유지하였고, ECD, Oven, Injector는 각각 320, 70, 120 °C로 설정하였다. 운반가스는 초고순도 질소(N₂ 99.9999 %, Deokyang)를 사용하였다.

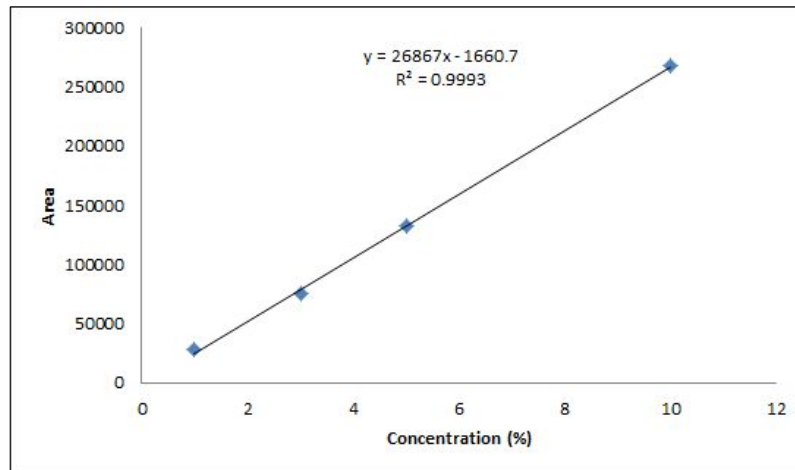


<그림 9> GC/FID와 GC/ECD

CH₄와 N₂O의 정량 분석을 위해 1 ~ 10 μmol/mol의 농도 범위에서 총 4개의 다른 농도의 표준시료를 제조하여 검량선을 작성하였다. 그 결과, <그림 10>과 <그림 11>에서 보는 바와 같이 CH₄와 N₂O의 R² 값은 각각 0.9996, 0.9993으로 나타나 매우 우수한 직선성을 보였다.



<그림 10> CH₄ 검량선 작성 결과



<그림 11> N₂O 검량선 작성 결과

3.5.2 배출가스 분석기 재현성 평가

배출가스 분석의 재현성을 확인하기 위해 CH₄는 1.02 μmol/mol인 표준가스 (KRISS)를 10회 분석하고, N₂O는 1.01 μmol/mol인 표준가스(KRISS)를 10회 분석하였다. 재현성 평가에 대한 결과값을 <표 10>에 제시하였으며, CH₄ 분석의 상대 표준편차(RSD)는 1.51 %, N₂O는 0.54 %로 우수한 재현성을 나타내었다.

<표 10> 표준가스를 이용한 배출가스 분석기의 재현성 평가 결과

분석 횟수	CH ₄ 농도 (%)	N ₂ O 농도 (%)
1	1.03	1.03
2	1.00	1.02
3	1.02	1.02
4	1.01	1.03
5	0.99	1.03
6	0.98	1.02
7	1.02	1.03
8	1.02	1.03
9	0.98	1.03
10	1.00	1.03
Mean	1.00	1.03
SD	0.02	0.01
RSD(%)	1.51	0.54

제4장 결과 및 고찰

4.1 연료 분석 결과

4.1.1 발열량 분석 결과

본 연구에서는 10 개의 연탄을 각각 0.15 mm이하로 분쇄하여 제조한 분석시료 10 개의 건식 총발열량을 발열량 분석기를 이용하여 분석하였다. 시료별로 각각 3 회 반복 분석한 결과는 <표 11>에 제시하였다. 연탄의 발열량은 4,325 ~ 4,486 kcal/kg으로 나타났으며, 평균 발열량은 4,402 kcal/kg, 표준편차는 49.98 kcal/kg, 상대표준편차는 1.14 %로 나타났다.

<표 11> 연탄 시료의 발열량 분석 결과

단위 : kcal/kg

연탄 시료	건식 총발열량
1	4,325
2	4,397
3	4,486
4	4,363
5	4,357
6	4,413
7	4,386
8	4,438
9	4,465
10	4,385
Mean	4,402
SD	49.98
RSD(%)	1.14

4.1.2 원소 분석 결과

연탄의 총발열량을 순발열량으로 산정하기 위해서는 연탄의 수소 함량이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 발열량 분석을 실시한 10개의 분석시료를 동일하게 원소 분석기를 이용하여 분석하였다. 시료별로 각각 3회 반복 분석한 결과를 <표 12>에 제시하였다. 연탄의 탄소 함량은 52.17 ~ 55.45 %로 나타났으며, 평균 탄소 함량은 54.31 %, 표준편차는 1.21 %, 상대표준편차는 2.24 %로 나타났다. 또한 수소 함량은 0.85 ~ 0.95 %로 나타났으며, 평균 수소 함량은 0.91 %, 표준편차는 0.04 %, 상대표준편차는 4.26 %로 나타났다.

<표 12> 연탄 시료의 원소 분석 결과

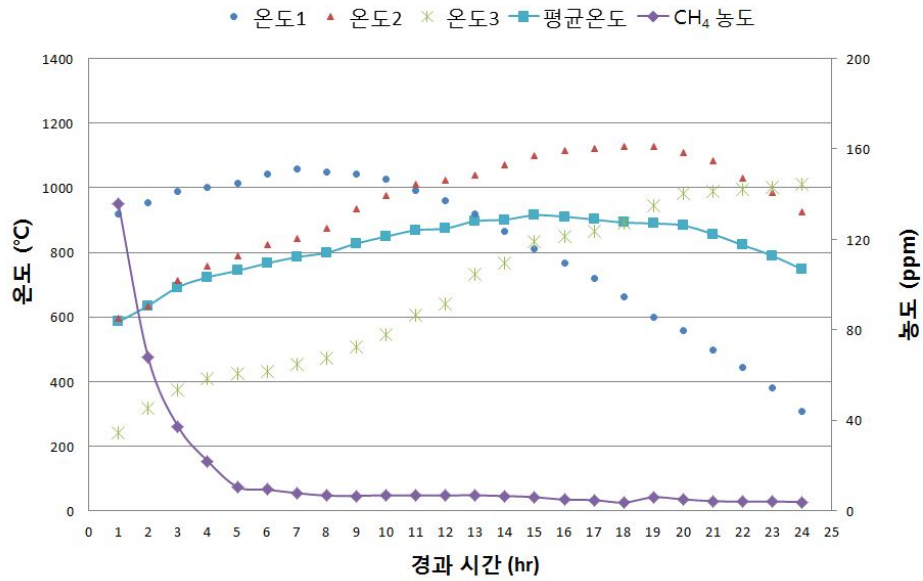
단위 : %						
연탄 시료	C	H	N	S	O	Ash
1	54.05	0.92	0.38	0.51	0.67	43.47
2	52.17	0.94	0.42	0.50	0.57	45.40
3	52.34	0.90	0.42	0.45	0.60	45.29
4	53.67	0.92	0.37	0.56	0.80	43.68
5	55.24	0.88	0.34	0.50	0.75	42.29
6	55.11	0.95	0.37	0.56	0.48	42.53
7	55.45	0.84	0.42	0.50	0.85	41.94
8	54.90	0.94	0.31	0.59	0.58	42.68
9	55.16	0.85	0.34	0.56	0.50	42.59
10	54.99	0.93	0.42	0.61	0.75	42.30
Mean	54.31	0.91	0.38	0.53	0.66	43.22
SD	1.21	0.04	0.04	0.05	0.13	1.24
RSD(%)	2.24	4.26	10.66	9.27	19.57	2.87

4.2 연탄난로의 CH₄ 농도 분석

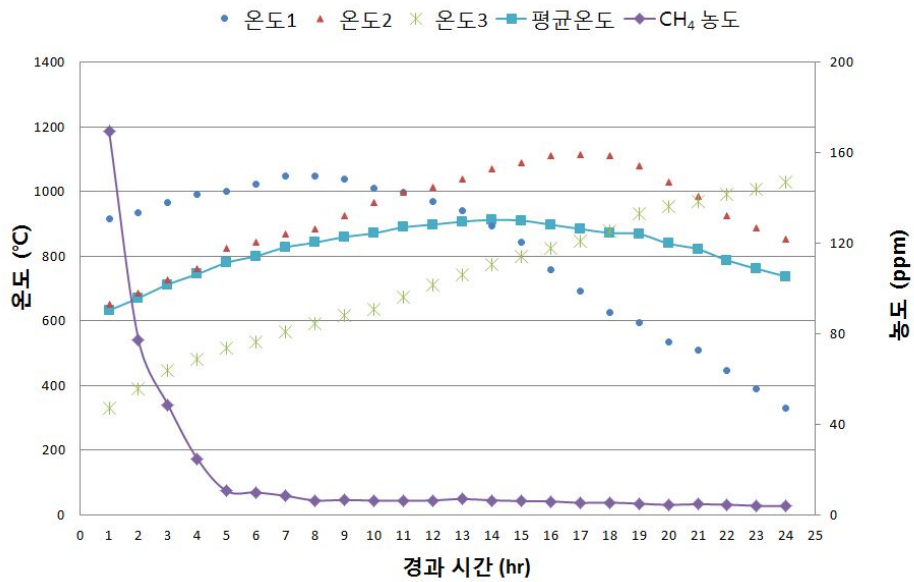
4.2.1 연탄난로의 공기주입구 폐쇄시 CH₄ 농도

연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 CH₄ 농도를 측정하기 위해 각각 24 시간씩 2 회의 실험을 실시하였으며, 1 시간마다 시료를 채취하였다. 실험 결과 CH₄ 농도는 <그림 12>와 <그림 13>에서 보는 바와 같이 3.73 ~ 169.52 ppm을 보였다. 연소 초기에 가장 높은 농도를 보였으나, 이후 지속적으로 낮아져 5 시간 이후에는 비슷한 농도를 유지하였다. 이는 처음 연탄을 교체하였을 때 온도가 900 °C 이하였으나 연소시간이 경과함에 따라 상승하여 5 시간 이후에는 1000 °C 이상까지 상승하기 때문인 것으로 판단된다.

CH₄는 일반적으로 연소 공기량이 부족하거나 연소온도가 낮은 불완전 연소에 의해 생성되며(에너지관리공단, 2008), 연소온도가 증가함에 따라 농도가 지속적으로 감소하는 경향을 가지고 있다(류호정 외, 2011, Korhonen, 2001). 본 연구에서도 온도가 증가함에 따라 CH₄ 농도가 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다.



<그림 12> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 CH₄ 농도 분석 결과 (1차 실험)

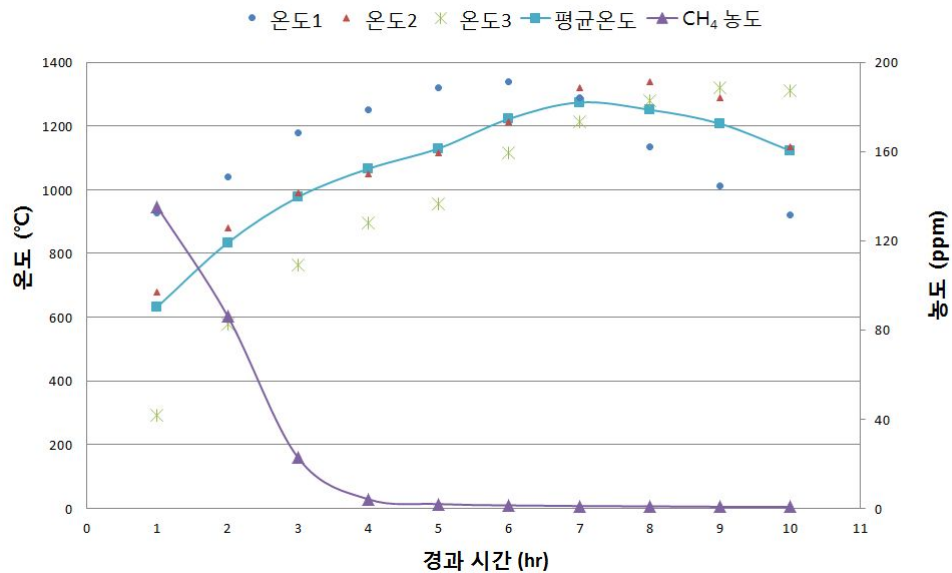


<그림 13> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 CH₄ 농도 분석 결과 (2차 실험)

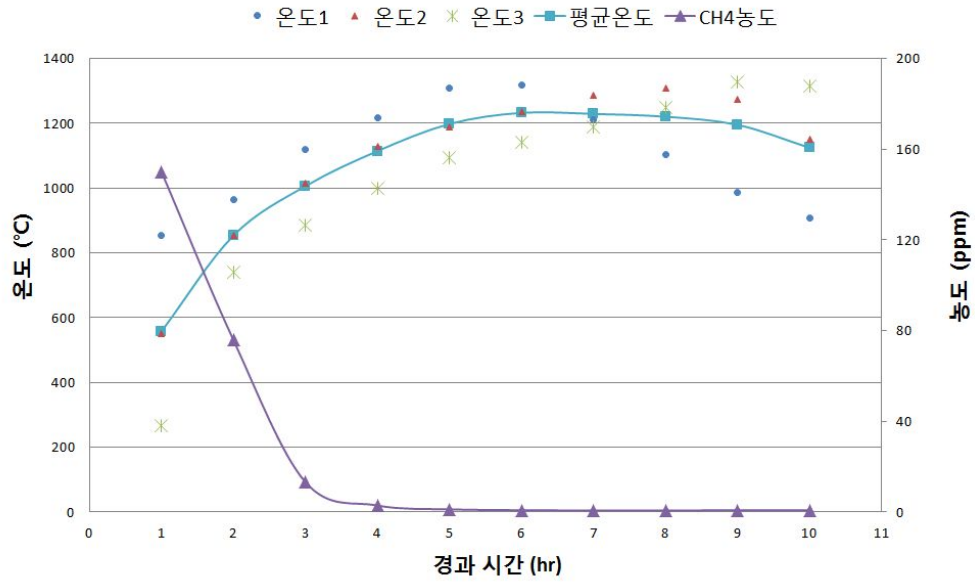
4.2.2 연탄난로의 공기주입구 개방시 CH₄ 농도

연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH₄ 농도를 측정하기 위해 각각 10 시간씩 3 회의 실험을 실시하였으며, 1 시간마다 시료를 채취하였다. 실험 결과 CH₄ 농도는 <그림 14> ~ <그림 16>에서 보는 바와 같이 0.55 ~ 177.06 ppm을 보였다. 연소 초기에 가장 높은 농도를 보였으나, 이후 지속적으로 낮아져 4 시간 이후에는 비슷한 농도를 유지하였다. 이는 처음 연탄을 교체하였을 때 온도가 900 °C 이하였으나 연소시간이 경과함에 따라 상승하여 4 시간 이후에는 1200 °C 이상까지 상승하기 때문인 것으로 판단된다.

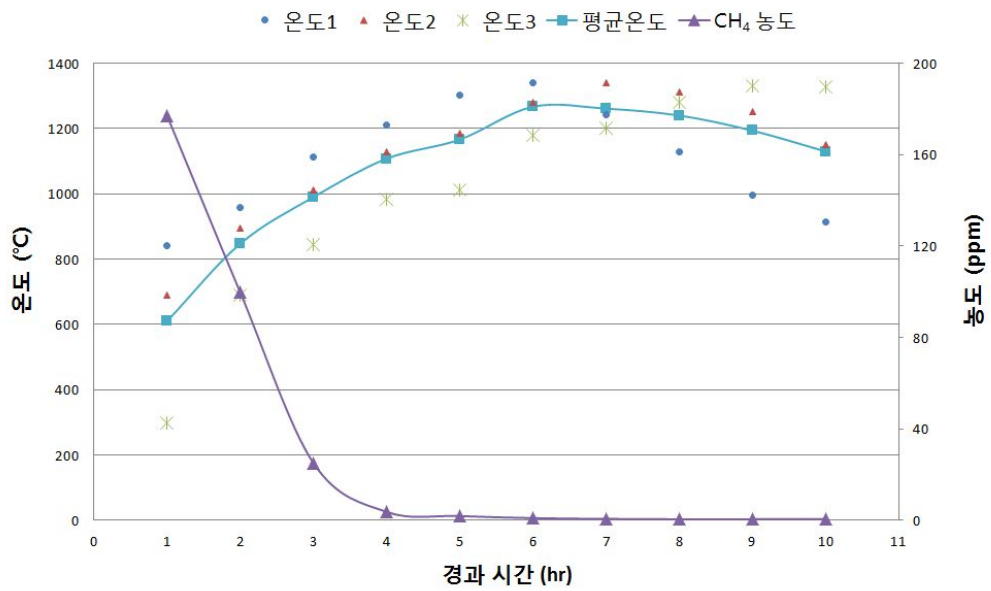
연탄난로 공기주입구를 열었을 때도 공기주입구를 닫았을 때와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 CH₄ 농도가 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다.



<그림 14> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH₄ 농도 분석 결과 (1차 실험)



<그림 15> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH₄ 농도 분석 결과 (2차 실험)

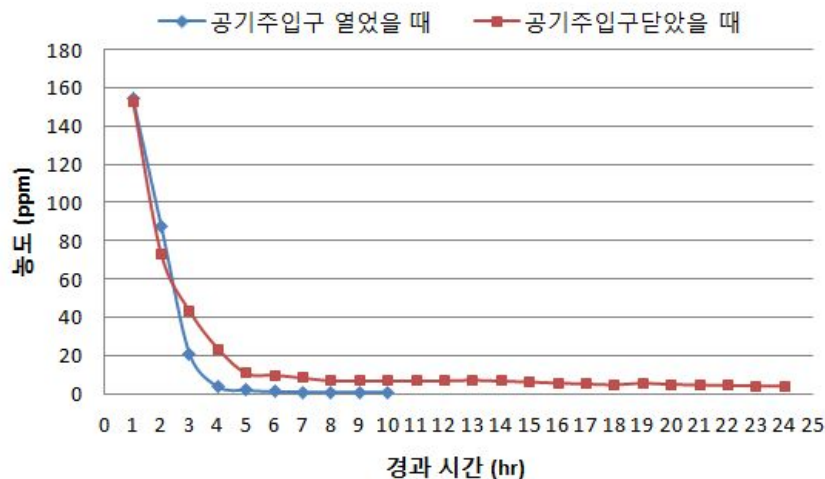


<그림 16> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH₄ 농도 분석 결과 (3차 실험)

4.2.3 연탄난로의 공기주입구 개폐에 따른 CH₄ 농도 비교

연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 최고온도는 1340 °C로 이는 공기주입구를 닫았을 때의 최고온도인 1128 °C보다 212 °C 높은 값이다. 연탄의 연소 시간 또한 공기주입구를 닫았을 때가 24시간, 열었을 때가 이보다 14시간 적은 10시간으로 나타났다. 이에 따라 따라서 공기주입구를 열었을 때의 연탄의 연소는 공기주입구를 닫았을 때보다 활발히 진행되는 것을 알 수 있다.

CH₄ 농도의 경우 처음 연탄을 갈아줄 때의 온도가 공기주입구를 열었을 때와 닫았을 때에 차이가 없어 CH₄의 초기농도 차이 또한 비슷한 것으로 나타났다. 하지만, CH₄ 농도는 온도가 상승함에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 가지고 있기 때문에(류호정 외, 2011; Korhonen, 2001), 초기 이후 연탄난로가 연소하는 과정에서 농도의 차이가 발생하는 것으로 나타났다. 시간이 경과함에 따라 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 온도가 닫았을 때의 온도보다 높아져 CH₄의 농도는 공기주입구를 닫았을 때보다 공기주입구를 열었을 때가 더 낮게 발생하는 것을 알 수 있다.



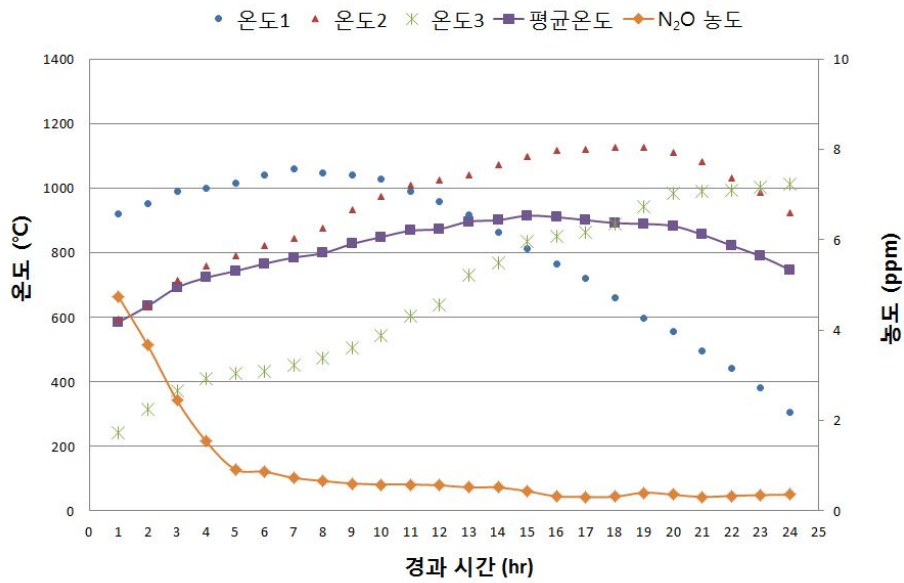
<그림 17> 연탄난로 공기주입구 개폐에 따른 CH₄ 농도 분석 결과 비교

4.3 연탄난로의 N₂O 농도 분석

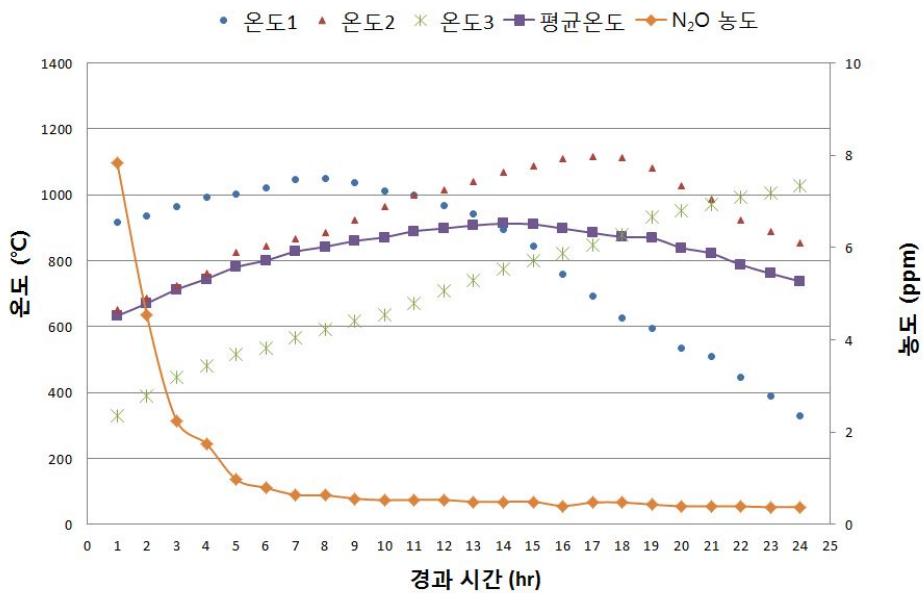
4.3.1 연탄난로의 공기주입구 폐쇄시 N₂O 농도

연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 N₂O 농도를 측정하기 위해 각각 24 시간씩 2 회의 실험을 실시하였으며, 1 시간마다 시료를 채취하였다. 실험 결과 N₂O 농도는 <그림 18>와 <그림 19>에서 보는 바와 같이 0.31 ~ 7.85 ppm을 보였다. 연소 초기에 가장 높은 농도를 보였으나, 이후 지속적으로 낮아져 5 시간 이후에는 비슷한 농도를 유지하였다. 이는 처음 연탄을 교체하였을 때 온도가 900 °C 이하였으나 연소시간이 경과함에 따라 상승하여 4 시간 이후에는 1000 °C 이상까지 상승하기 때문인 것으로 판단된다.

고정연소장치에서의 N₂O 배출은 주로 연료중의 질소성분이 저온에서 연소 될 때 많이 생성된다(김종민, 2011). N₂O의 경우 950 °C 이상에서는 생성된 N₂O의 분해 반응이 진행되므로 결과적으로 생성이 억제되는 것으로 알려지고 있다(박풍모, 2013; 에너지관리공단, 2008). 또한, 석탄의 종류에 따라 차이는 있지만 온도가 상승함에 따라 연료중의 질소성분이 N₂O로 전환되는 비율이 감소한다(Wojtowicz, 1993; Peter, 1993).



<그림 18> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 N₂O 농도 분석 결과 (1차 실험)

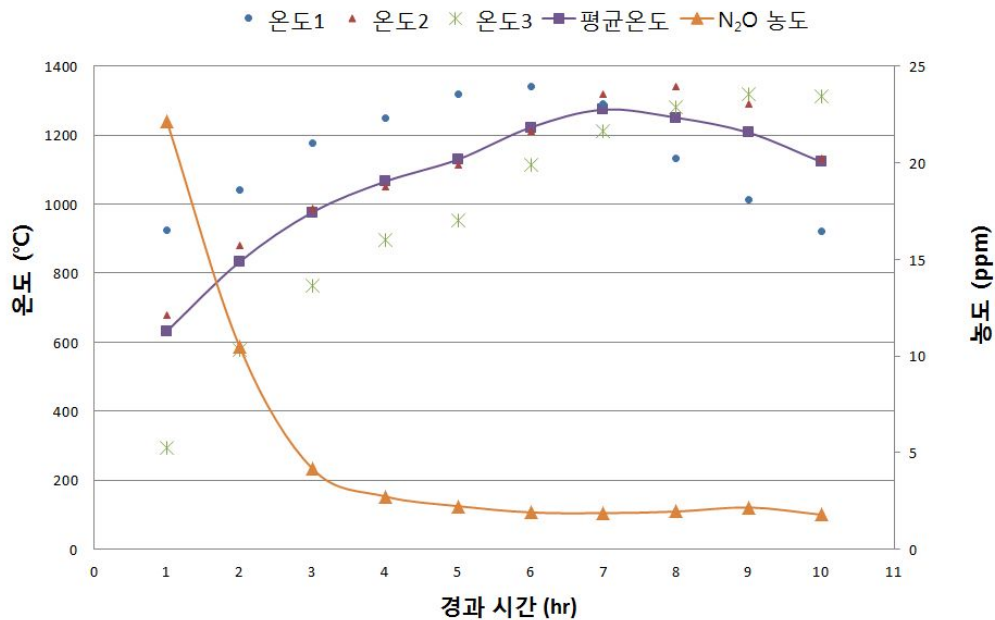


<그림 19> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 N₂O 농도 분석 결과 (2차 실험)

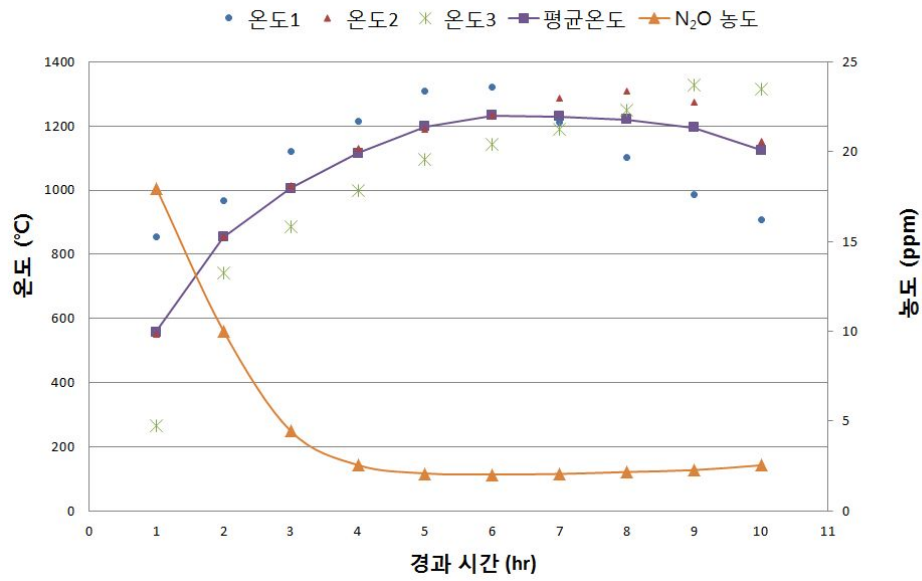
4.3.2 연탄난로의 공기주입구 개방시 N₂O 농도

연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 N₂O 농도를 측정하기 위해 각각 10 시간씩 3 회의 실험을 실시하였으며, 1 시간마다 시료를 채취하였다. 실험 결과 N₂O 농도는 <그림 20> ~ <그림 22>에서 보는 바와 같이 1.58 ~ 22.14 ppm을 보였다. 연소 초기에 가장 높은 농도를 보였으나, 이후 지속적으로 낮아져 4 시간 이후에는 비슷한 농도를 유지하였다. 이는 처음 연탄을 교체하였을 때 온도가 900 °C 이하였으나 연소시간이 경과함에 따라 상승하여 4 시간 이후에는 1,200 °C 이상까지 상승하기 때문인 것으로 판단된다.

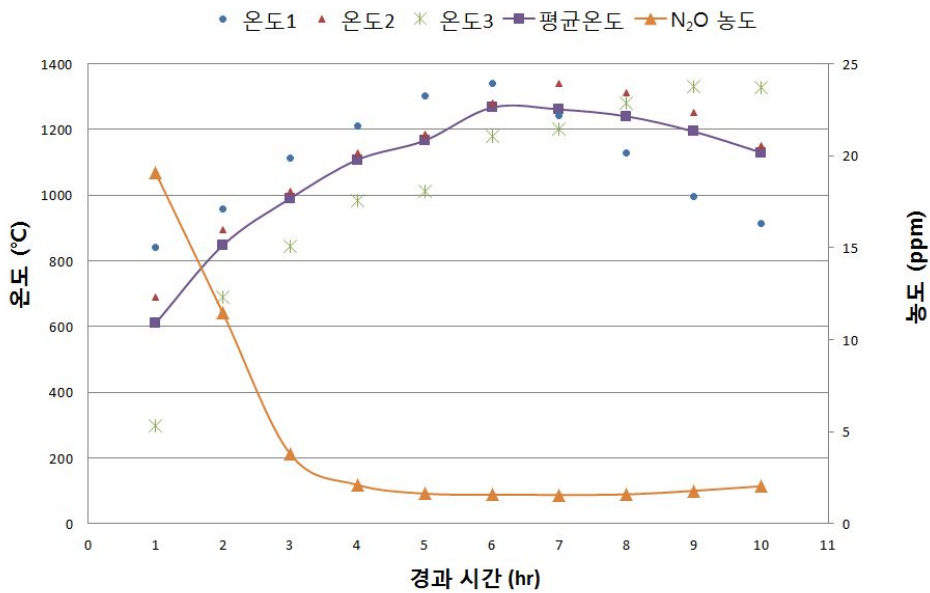
연탄난로 공기주입구를 열었을 때도 닫았을 때와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 N₂O 농도가 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다.



<그림 20> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 N₂O 농도 분석 결과 (1차 실험)



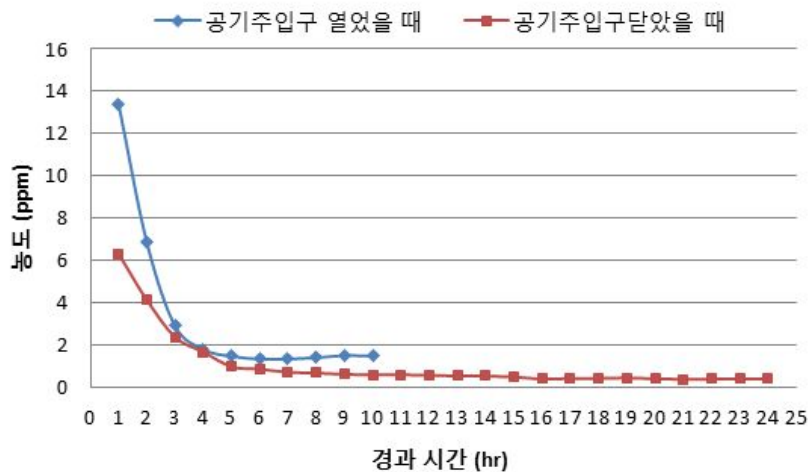
<그림 21> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 N₂O 농도 분석 결과 (2차 실험)



<그림 22> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 N₂O 농도 분석 결과 (3차 실험)

4.3.3 연탄난로의 공기주입구 개폐에 따른 N₂O 농도 비교

N₂O 농도의 경우 초기에 가장 높은 농도를 보이다가 점점 낮아지면서 일정 온도가 유지되면 비슷한 농도가 나오는 특성은 CH₄와 동일하였다. 하지만 CH₄ 농도와는 달리 연탄난로의 공기주입구를 열었을 때가 온도가 더 높게 올라감에도 불구하고 공기주입구를 닫았을 때보다 N₂O 농도는 더 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 연탄난로의 열린 공기주입구를 통해 유입되는 공기의 양이 공기주입구를 닫았을 때에 비해 많아졌기 때문인 것으로 판단된다. Wojtowicz(1993)는 N₂O 생성에 영향을 미치는 요인으로 온도 이외에 공기주입량이 증가할수록 N₂O 농도가 증가한다고 명시하고 있다. Boemer(1993)도 높은 과잉 공기비에서의 연소는 N₂O의 생성을 증가시킨다고 명시하고 있다. 유동층 발전의 경우 주로 900 ℃ 이하에서 연소가 진행되며 유동화용 공기로 인해 과잉공기비가 높은 상태로 운전되므로 N₂O 생성이 촉진되는 모든 조건이 적용되고 있어서 높은 농도의 N₂O를 배출하고 있다고 할 수 있다(에너지관리공단, 2008).

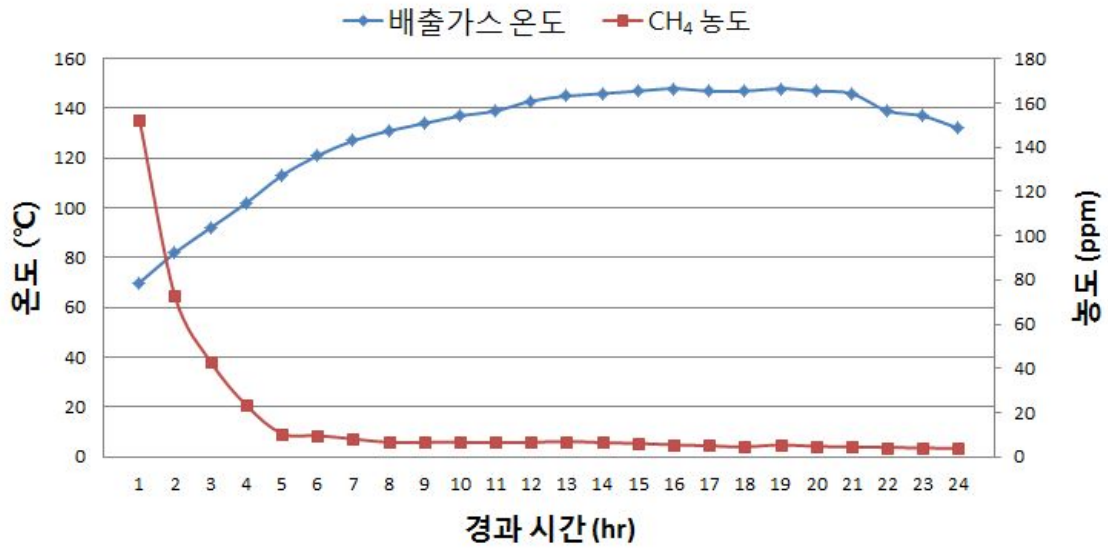


<그림 23> 연탄난로 공기주입구 개폐에 따른 N₂O 농도 분석 결과 비교

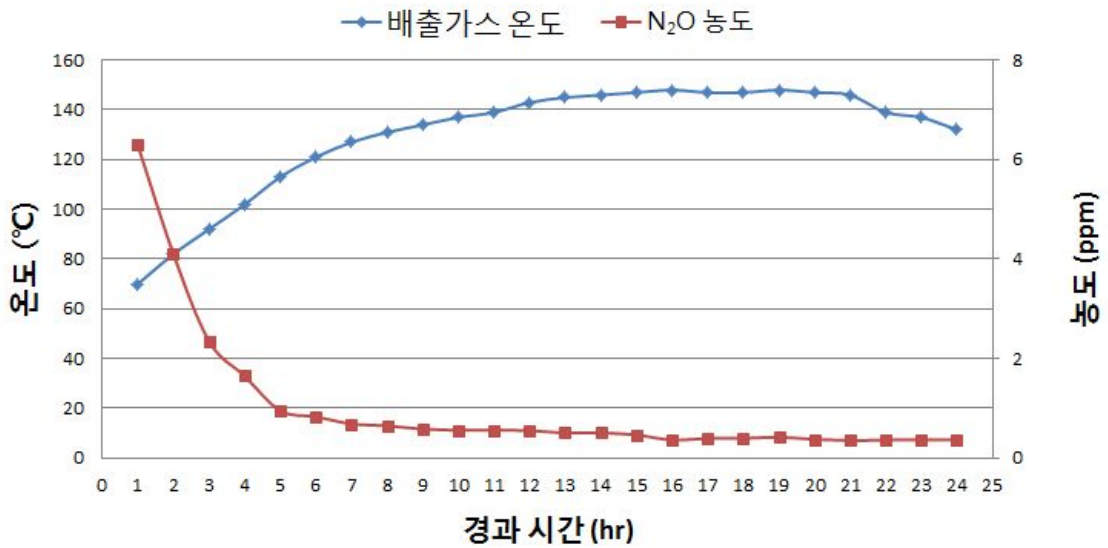
4.4 연탄난로의 배출가스 온도와 Non-CO₂ 농도 비교

본 연구에서는 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때의 배출가스의 평균 온도와 Non-CO₂ 농도를 비교하여 <그림 24> ~ <그림 27>에 나타내었다. 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때를 살펴보면, 1 ~ 5 시간까지의 배출가스 온도 변화는 10 ~ 12 °C(평균 11 °C)로 6 ~ 24 시간까지의 온도 변화인 1 ~ 8 °C(평균 3 °C)보다 평균 약 4 배 높게 나타났다. 이때 CH₄의 농도 변화는 1 ~ 5시간 까지 12.82 ~ 79.99 ppm(평균 35.51 ppm)으로 6 ~ 24 시간까지의 농도 변화인 0.02 ~ 1.57 ppm(평균 0.50 ppm)보다 평균 약 71 배 높게 나타났다. N₂O의 경우 1 ~ 5 시간까지의 농도 변화는 0.7 ~ 2.19 ppm(평균 1.34 ppm)으로 6 ~ 24시간까지의 농도 변화인 0 ~ 0.14 ppm(평균 0.04 ppm)보다 평균 약 34 배 높게 나타났다.

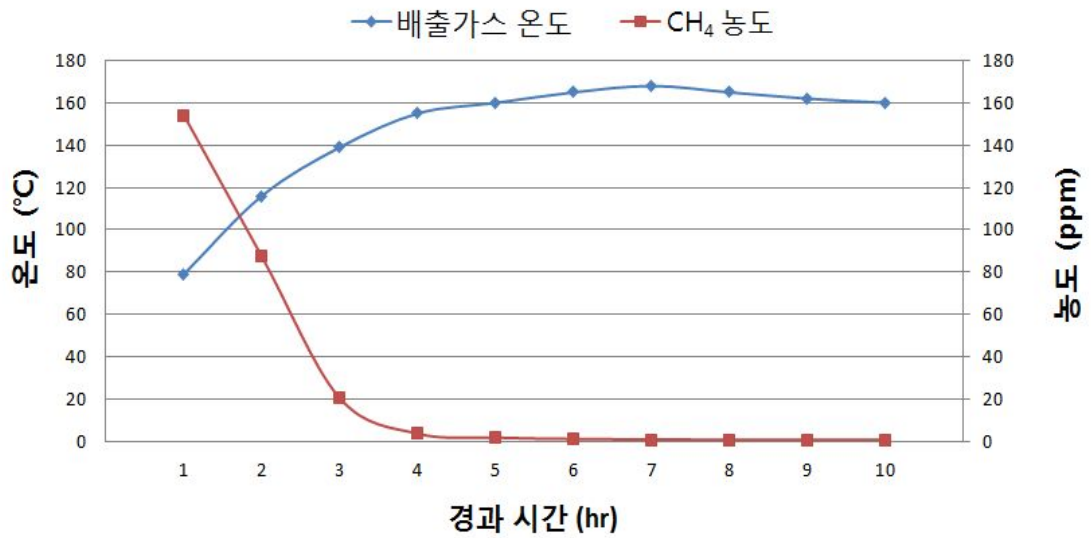
연탄난로 공기주입구를 열었을 때를 살펴보면, 1 ~ 4 시간까지의 배출가스 온도 변화는 16 ~ 37 °C(평균 25 °C)으로 5 ~ 10 시간까지의 온도 변화인 2 ~ 5 °C(평균 4 °C)보다 평균 약 6배 높게 나타났다. 이때 1 ~ 4 시간까지의 CH₄ 농도 변화는 16.77 ~ 66.95 ppm(평균 50.19 ppm)으로 5 ~ 10시간까지의 농도 변화인 0.03 ~ 1.92 ppm(평균 0.49 ppm)보다 평균 약 102 배 높게 나타났다. N₂O의 경우 1 ~ 4 시간까지의 농도 변화는 1.67 ~ 9.08 ppm(평균 5.76 ppm)으로 5 ~ 10 시간까지의 농도 변화인 0.01 ~ 0.48 ppm(평균 0.15 ppm)보다 평균 37 배 높게 나타났다. 이와 같이 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때 모두 배출가스 온도의 변화가 클수록 Non-CO₂ 농도가 변화가 크다는 것으로 나타났다.



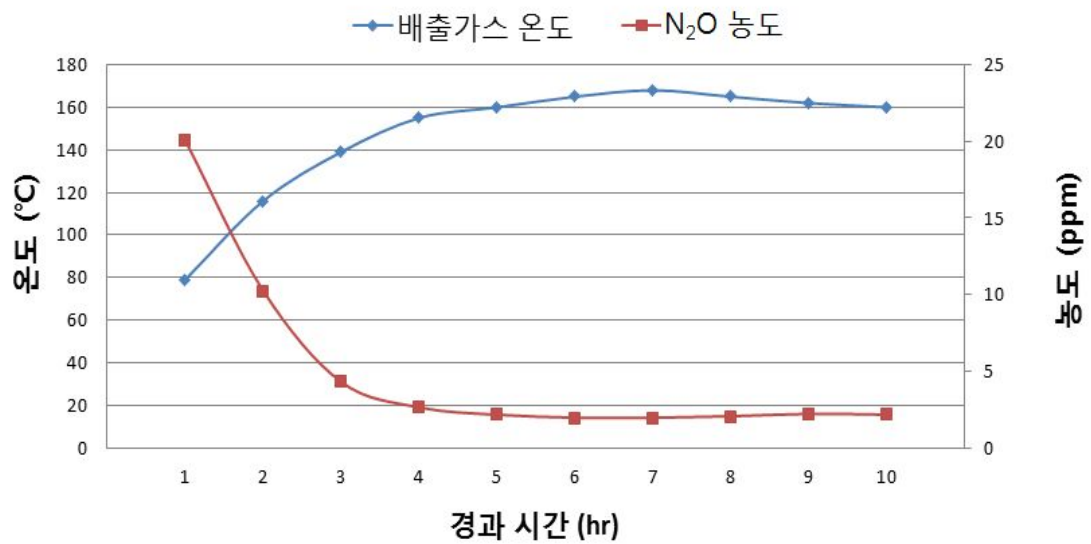
<그림 24> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 배출가스 온도와 CH₄ 농도 비교



<그림 25> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 배출가스 온도와 N₂O 농도 비교



<그림 26> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 배출가스 온도와 CH₄ 농도 비교



<그림 27> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 배출가스 온도와 N₂O 농도 비교

4.5 연탄난로의 배출가스 온도와 Non-CO₂ 농도 상관분석

본 연구에서는 SPSS를 이용하여 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때의 배출가스 온도 및 Non-CO₂ 농도의 상관관계를 알아보았다. 상관관계를 알아보기 위한 상관분석을 모수 검정으로 할 것인지 비모수 검정으로 할 것인지를 결정하기 위해 먼저 정규성 검정을 실시하였다. 정규성 검정 결과에서 유의확률이 0.05보다 크면 그 자료는 정규분포 한다고 판단합니다.

배출가스 온도, Non-CO₂ 농도의 정규성 검정결과 모두 유의확률이 0.05보다 낮아 정규분포를 따르지 않는 것으로 나타났다. 따라서, 본 연구에서는 배출가스 온도와 Non-CO₂ 농도의 상관관계를 알아보기 위해 Spearman rho 상관분석(비모수)을 실시하였으며, Spearman rho 상관분석(비모수) 결과를 <표 13>와 <표 14>에 나타내었다.

연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 배출가스 온도와 Non-CO₂ 농도는 <표 13>에서 보는 바와 같이 모두 유의확률(양쪽)이 0.05보다 작아 상관관계가 있는 것을 알 수 있다. 배출가스 온도와 CH₄ 농도의 상관계수는 -0.696으로 나타나 뚜렷한 음의 선형관계(상관계수가 -0.3 ~ -0.7)에 있는 것을 알 수 있으며, 배출가스 온도와 N₂O 농도의 상관계수는 -0.782로 나타나 강한 음의 선형관계(상관계수가 -0.7 ~ -1.0)에 있는 것을 알 수 있다. 또한, 연탄난로 공기주입구를 열었을 때도 <표 14>에서 보는 바와 같이 유의확률(양쪽)이 0.05보다 작아 상관관계가 있는 것을 알 수 있다. 배출가스 온도와 CH₄ 농도의 상관계수는 -0.811로 나타나 강한 음의 선형관계에 있는 것을 알 수 있으며, 배출가스 온도와 N₂O 농도의 상관계수는 -0.957로 나타나 강한 음의 선형관계에 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 배출가스 온도가 높아질수록 CH₄ 농도 및 N₂O 농도는 낮아진다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 배출가스 온도와 CH₄, N₂O 농도의 상관관계는 높은 것으로 나타났다.

또한, 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 N₂O 농도와 CH₄ 농도의 상관계수는 0.948로 나타나 강한 양의 선형관계(상관계수가 0.7 ~ 1.0)에 있는 것을 알 수 있으며, 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 상관계수는 0.685로 나타나 뚜렷한 양의 선형관계(상관계수가 0.3 ~ 0.7)에 있는 것을 알 수 있다. 따라서, CH₄ 농도가 높아질수록 N₂O 농도도 높아진다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 배출가스 온도와 CH₄, N₂O 농도의 상관관계뿐만 아니라 CH₄와 N₂O 간의 상관관계도 높은 것으로 나타났다.

<표 13> 공기주입구 닫았을 때 배출가스 온도와 Non-CO₂ 농도 상관분석 결과

			배출가스 온도	CH ₄ 농도	N ₂ O 농도
	배출가스 온도	상관계수	1.000	-0.696**	-0.782**
		유의확률(양측)		0.000	0.000
		N	24	24	24
Spearman rho	CH ₄ 농도	상관계수	-0.696**	1.000	0.948**
		유의확률(양측)	0.000		0.000
		N	24	24	24
	N ₂ O 농도	상관계수	-0.782**	0.948**	1.000
		유의확률(양측)	0.000	0.000	
		N	24	24	24

** . 상관 유의수준이 0.01입니다(양측).

* . 상관유의수준이 0.05입니다(양측).

<표 14> 공기주입구 열었을 때 배출가스 온도와 Non-CO₂ 농도 상관분석 결과

			배출가스 온도	CH ₄ 농도	N ₂ O 농도
	배출가스 온도	상관계수	1.000	-0.811**	-0.957**
		유의확률(양측)		0.004	0.000
		N	10	10	10
Spearman rho	CH ₄ 농도	상관계수	-0.811**	1.000	0.685*
		유의확률(양측)	0.004		0.029
		N	10	10	10
	N ₂ O 농도	상관계수	-0.957**	0.685*	1.000
		유의확률(양측)	0.000	0.029	
		N	10	10	10

**. 상관 유의수준이 0.01입니다(양측).

*. 상관유의수준이 0.05입니다(양측).

4.6 연탄난로의 Non-CO₂ 배출계수 산정

본 연구에서는 연탄의 Non-CO₂ 배출계수를 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때로 나누어 각각 산정하였다. 연탄난로 공기주입구를 닫은 상태에서는 총 2번의 실험을 실시하였고, <표 6>과 <표 7>의 절차에 따라 각각 CH₄와 N₂O의 배출계수를 산정하여 <표 15>에 제시하였다. CH₄ 배출계수는 1차 실험에서 16.96 kg/TJ, 2차 실험에서 19.32 kg/TJ로 평균 18.14±1.67 kg/TJ로 산정되었으며, N₂O 배출계수는 1차 실험에서 2.73 kg/TJ, 2차 실험에서 3.22 kg/TJ로 평균 2.98±0.35 kg/TJ로 산정되었다.

연탄난로 공기주입구를 연 상태에서는 총 3번의 실험을 실시하였고 닫은 상태와 마찬가지로 <표 6>와 <표 7>의 절차에 따라서 각각 CH₄와 N₂O의 배출계수를 산정하여 <표 16>에 제시하였다. CH₄ 배출계수는 1차 실험에서 10.51 kg/TJ, 2차 실험에서 11.43 kg/TJ, 3차 실험에서 11.89 kg/TJ로 평균 11.28±0.70 kg/TJ로 산정되었다. 이는 연탄난로 공기주입구를 닫은 상태에서의 CH₄ 배출계수보다 약 38 % 낮은 수치이다. CH₄의 경우 연탄난로 공기주입구를 열었을 때가 공기주입구를 닫았을 때보다 연소 온도가 높아 CH₄ 농도가 낮게 배출되기 때문이다. N₂O 배출계수는 1차 실험에서 6.41 kg/TJ, 2차 실험에서 6.71 kg/TJ, 3차 실험에서 5.61 kg/TJ로 평균 6.25±0.57 kg/TJ로 산정되었다. 이는 연탄난로 공기주입구를 닫은 상태에서의 N₂O 배출계수보다 약 110 % 높은 수치이다. N₂O의 경우 연탄난로 공기주입구를 열었을 때가 공기주입구를 닫았을 때보다 공기주입량이 증가하여 N₂O 농도가 높게 배출되기 때문이다.

<표 15> 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 Non-CO₂ 배출계수 산정 결과
단위 : kg/TJ

	CH ₄ emission factor	N ₂ O emission factor
1차 실험	16.96	2.73
2차 실험	19.32	3.22
Mean	18.14	2.98
SD	1.67	0.35
RSD(%)	9.20	11.65

<표 16> 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 Non-CO₂ 배출계수 산정 결과
단위 : kg/TJ

	CH ₄ emission factor	N ₂ O emission factor
1차 실험	10.51	6.41
2차 실험	11.43	6.71
3차 실험	11.89	5.61
Mean	11.28	6.25
SD	0.70	0.57
RSD(%)	6.23	9.11

본 연구에서 산정된 연탄의 CH₄와 N₂O 배출계수를 2006 IPCC 가이드라인에서 제시하고 있는 무연탄과 갈탄 연탄의 CH₄와 N₂O 기본배출계수와 비교하여 <표 17>에 제시하였다. 본 연구와 2006 IPCC 가이드라인을 비교한 결과 본 연구의 결과가 2006 IPCC 가이드라인에서 제시한 무연탄과 갈탄 연탄의 기본배출계수보다 CH₄의 경우 공기주입구를 닫았을 때는 약 18 배, 공기주입구를 열었을 때는 약 11 배 높은 것으로 나타났다. N₂O의 경우는 공기주입구를 닫았을 때는 약 2 배, 열었을 때는 약 4 배 높은 것으로 나타났다. 이는 불완전 연소율을 높게 해서 연소하는 것과 주기적으로 연탄을 교체해야 하는 연탄난로의 연소 특성 및 조건 때문인 것으로 판단된다. 연탄난로의 연소방법과 유사한 고체연료 소량 공급 보일러의 기본배출계수와 비교하면, CH₄의 경우 공기주입구를 닫았을 때는 약 1.3 배, 공기주입구를 열었을 때는 약 0.8 배 높은 것으로 나타났다. N₂O의 경우는 공기주입구를 닫았을 때는 약 4.3 배, 열었을 때는 약 8.9 배 높은 것으로 나타났다.

<표 17> 본 연구의 Non-CO₂ 배출계수와 2006 IPCC 가이드라인 기본배출계수 비교
단위 : kg/TJ

	공기주입구 닫았을 때	공기주입구 열었을 때	2006 IPCC 가이드라인		
			무연탄 기본배출계수	갈탄 연탄 기본배출계수	고체연료 소량 공급 보일러 기본배출계수
CH ₄ emission factor	18.14 ± 1.67	11.28 ± 0.70	1 (0.3 ~ 3)	1 (0.3 ~ 3)	14
N ₂ O emission factor	2.98 ± 0.35	6.25 ± 0.57	1.5 (0.5 ~ 5)	1.5 (0.5 ~ 5)	0.7

또한, 연탄 1장의 Non-CO₂ 배출계수를 산정하여 <표 18>에 나타내었다. 연탄 1장의 Non-CO₂ 배출계수를 산정하기 위해 본 연구에서 분석한 연탄의 건식 총발열량 값을 연탄의 전수분을 이용하여 인수식 총발열량으로 환산하였으며, 인수식 총발열량은 인수식 수소함량을 이용하여 인수식 순발열량으로 변환하였다. 이렇게 산정된 인수식 순발열량과 연탄 1장의 평균무게를 이용하여 연탄 1장의 Non-CO₂ 배출계수를 산정하였다. 산정 결과 공기주입구를 닫았을 때 CH₄의 경우 1.17 g/장, N₂O의 경우 0.19 g/장으로 나타났다. 공기주입구를 열었을 때는 0.73 g/장, 0.40 g/장으로 나타났다.

<표 18> 연탄 1장의 Non-CO₂ 배출계수 산정 결과

단위 : g/장

	공기주입구 닫았을 때	공기주입구 열었을 때
CH ₄ emission factor	1.17	0.73
N ₂ O emission factor	0.19	0.40

4.7 연탄난로의 Non-CO₂ 배출량 산정

본 연구에서 산정한 배출계수를 이용하여 국내 연탄난로의 2011년 Non-CO₂ 배출량을 산정하였다. 국내 연탄난로의 Non-CO₂ 배출량을 산정하기 위해 에너지통계연보의 민수용 무연탄의 소비량 자료를 사용하였다. 현장조사 결과 연탄난로는 대부분 공기주입구를 닫은 상태에서 사용되는 것으로 조사되었다. 연탄난로는 처음 연소할 때 연소를 원활하기 하기 위해 공기주입구를 열어 놓지만, 연소 뒤 장기간 사용하기 위해 대부분 공기주입구를 닫아 놓는 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 공기주입구를 열었을 때와 닫았을 때의 배출계수 중 공기주입구를 닫았을 때의 배출계수를 이용하여 연탄난로의 Non-CO₂ 배출량을 산정하였다. 2011년 연탄난로의 Non-CO₂ 배출량 산정 결과 <표 19>에서 보는 바와 같이 CH₄의 경우 593 ton/yr로 나타났으며, N₂O의 경우 97 ton/yr로 나타났다. GWP를 이용하여 산정한 결과 CH₄는 12,459 ton CO₂ eq./yr, N₂O는 30,215 ton CO₂ eq./yr로 나타났으며, 총 42,674 ton CO₂ eq./yr로 산정되었다.

<표 19> 연탄난로의 Non-CO₂ 배출량 산정 결과

구분	배출량 (ton/yr)	GWP	배출량 (ton CO ₂ eq./yr)
CH ₄	593	21	12,459
N ₂ O	97	310	30,215
	Non-CO ₂		42,674

또한, 연탄 1장의 Non-CO₂ 배출량을 산정하여 <표 20>에 나타내었다. 연탄 1장의 Non-CO₂ 배출량은 본 연구에서 개발한 연탄 1장의 CH₄ 배출계수와 N₂O 배출계수를 이용하여 산정하였다. 산정 결과 CH₄의 경우 1.17 g, N₂O의 경우 0.19 g으로 나타났다. GWP를 이용하여 산정한 결과 CH₄는 24.62 g CO₂ eq., N₂O는 59.70 g CO₂ eq.로 나타났으며, 총 84.32 g CO₂ eq.으로 산정되었다.

<표 20> 연탄 1장 당 Non-CO₂ 배출량 산정 결과

구분	배출량 (g)	GWP	배출량 (g CO ₂ eq.)
CH ₄	1.17	21	24.62
N ₂ O	0.19	310	59.70
합계			84.32

제5장 결론

국내 온실가스 배출량의 약 85 %를 차지하는 에너지 관련 배출원 중에서 우리나라의 고유연료인 연탄을 사용하는 연탄난로를 대상으로 Non-CO₂ 배출계수를 산정하였다. 연탄난로의 Non-CO₂ 배출계수를 산정하기 위해서 연탄제조업체에서 연탄을 구입하여 분쇄한 뒤 연료 분석을 실시하였고, 상업용 건물에 설치된 연탄난로에서 배출되는 배출가스를 채취하여 Non-CO₂ 농도 분석을 실시하였다. 그리고 이러한 분석 결과를 이용하여 Non-CO₂ 배출계수를 산정하였다.

연탄의 연료 분석을 실시한 결과 건식 총발열량은 4,402 kcal/kg, 탄소 함량은 54.31 %, 수소 함량은 0.91 %로 분석되었고, 건식 총발열량은 진수분량 및 수소 함량을 이용하여 인수식 순발열량으로 환산하였다. 배출가스 중 Non-CO₂ 농도를 분석한 결과 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 CH₄ 농도는 3.73 ~ 169.52 ppm으로 나타났으며, N₂O 농도는 0.31 ~ 7.85 ppm으로 나타났다. CH₄와 N₂O 농도 둘 다 초기에 가장 높은 농도를 보이다가 점점 낮아지면서 5시간 이후 큰 변화를 보이지 않았다. 또한, 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH₄ 농도는 0.55 ~ 177.06 ppm으로 나타났으며, N₂O 농도는 1.58 ~ 22.14 ppm으로 나타났다. CH₄와 N₂O 농도 둘 다 초기에 가장 높은 농도를 보이다가 점점 낮아지면서 4시간 이후 큰 변화를 보이지 않았다.

CH₄ 농도의 경우 처음 연탄을 갈아줄 때의 온도가 공기주입구를 열었을 때와 닫았을 때에 차이가 없어 CH₄의 초기농도 차이도 비슷한 것으로 나타났다. 이후 시간이 경과함에 따라 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 온도가 닫았을 때의 온도보다 높게 상승하게 되어 CH₄의 농도는 공기주입구를 닫았을 때보다 공기주입구를 열었을 때가 더 낮은 농도로 발생하는 것을 알 수 있었다. N₂O 농도의 경우 CH₄ 농도와는 달리 온도 이외에도 공기주입량의 영향을 받으며 공기주입량이 증가할수

록 농도가 증가하는 특성을 가지고 있다. 연탄난로의 공기주입구를 열었을 때 열린 공기주입구를 통해 유입되는 공기의 양이 많아져 공기주입구를 닫았을 때보다 열었을 때가 N_2O 농도가 더 높은 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 연탄의 Non- CO_2 배출계수를 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때와 열었을 때로 나누어 각각 산정하였다. 연탄난로 공기주입구를 닫았을 때의 CH_4 배출계수는 18.14 ± 1.66 kg/TJ, N_2O 배출계수는 2.98 ± 0.35 kg/TJ로 산정되었으며, 연탄난로 공기주입구를 열었을 때의 CH_4 배출계수는 11.28 ± 0.70 kg/TJ, N_2O 배출계수는 6.25 ± 0.57 kg/TJ로 산정되었다. 본 연구와 2006 IPCC 가이드라인에서 제시하고 있는 무연탄과 갈탄 연탄의 기본배출계수와 비교한 결과 2006 IPCC 가이드라인에서 제시한 무연탄과 갈탄 연탄의 기본배출계수보다 CH_4 의 경우 공기주입구를 닫았을 때는 약 18 배, 공기주입구를 열었을 때는 약 11 배 높은 것으로 나타났다. N_2O 의 경우는 공기주입구를 닫았을 때는 약 2 배, 열었을 때는 약 4 배 높은 것으로 나타났다. 연탄난로의 연소방법과 유사한 고체연료 소량 공급 보일러의 기본배출계수와 비교하면, CH_4 의 경우 공기주입구를 닫았을 때는 약 1.3 배, 공기주입구를 열었을 때는 약 0.8 배 높은 것으로 나타났다. N_2O 의 경우는 공기주입구를 닫았을 때는 약 4.3 배, 열었을 때는 약 8.9 배 높은 것으로 나타났다.

기후변화협약 등 온실가스 관련 국제협상에서 효과적으로 대처하기 위해서는 우리나라의 온실가스 인벤토리를 정확히 산정해야하며, 우리나라에서 신뢰도 높은 온실가스 인벤토리 작성을 위해서는 본 연구와 같은 우리나라 고유연료나 에너지 소비 시설을 대상으로 한 온실가스 배출계수를 산정하는 연구가 계속 되어야 할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 배출가스 온도와 연탄난로 공기주입구의 개폐여부만을 고려하였으며, 차후 연구에서 배출가스 중 NO_x , SO_x , O_2 농도 등을 분석하여 적용한다면 대기오염물질 및 연소조건에 따른 Non- CO_2 농도의 회귀식을 산정 할 수 있을 것이라 판단된다.

참고문헌

김동욱, 2007, 연탄의 연소에 의한 다이옥신류(PCDD/DFs and dioxin-like PCBs)와 PAHs의 배출특성에 관한 연구, 석사학위논문

김수철, 1979, 도시와 에너지정책: 서울시 연료수급 정책과 전망, 대한지방행정공제회, 도시문제, Vol. 14, No. 11, pp. 85-96

김정숙, 2011, 서울특별시 연탄제조업의 입지특성, 석사학위논문

김종민, 김종현, 이창언, 김세원, 2008, CH₄/Air 예혼합화염의 고효율 연소조건에서 열손실에 따른 NO_x 및 CO 배출특성

김종춘, 2011, 기후변화 현상과 국제 동향

김진호, 2011, CDM사업을 위한 매립장 메탄가스 발생량 예측 및 평가, 석사학위논문

김평화, 2009, 습지의 메탄이용세균 활성 및 군집 구조, 석사학위논문

광해방지사업단, 2006, 석탄통계연보

대한민국정부, 2011, 기후변화 협약에 따른 제3차 대한민국 국가보고서

대한석탄공사, 2001, 대한석탄공사 50년사

류호정, 현주수, 김영주, 박영성, 박문희, 2011, 회분식 유동층 반응기에서 석탄과 좌의 매체순환연소 특성, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 22, No. 6, pp. 884-894

박풍모, 2013, 메탄을 환원제로 이용한 SNCR 공정에서 NO_x 및 N₂O 반응 특성 연구, 석사학위논문

봉춘근, 도연지, 김신도, 1994, 연탄연소가스의 배출특성에 관한 연구, 대한환경공학회, 춘계학술연구발표회

백진영, 2003, CaO를 이용한 N₂O 분해와 NH₃ 산화 특성 연구, 석사학위논문

안재호, 1992, 공급권역 광역화에 따른 연탄 수급 영향분석 연구

이정우, 2011, 연탄의 온실가스(CO₂) 배출계수 개발, 석사학위논문

에너지경제연구원, 2012, 에너지통계연보

에너지관리공단, 2008, 제1차년도 국가 온실가스 배출계수 개발

산업자원부, 2000, 순환유동층연소 및 배연조절기술 연구

장두원, 어용선, 손연수, 1985, 연탄 연소가스의 촉매제독에 관한 연구, 대한화학회지, Vol. 29, No. 6, pp. 656-663

한국동력자원연구소, 1989, 연탄의 표준연소시험 및 품질향상 방안연구(I)

Amand L.E. et al, 1993, Formation of N₂O in circulating fluidized bed combustion, Energy & Fuels, Vol. 7, pp. 1097-1107

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

ASTM D 2015-91, 1991, Standard test method for gross calorific value of coal and coke by the adiabatic bomb calorimeter.

ASTM D 3176-89, 2002, Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke.

ASTM D 3178-89, 2002, Standard Test Methods for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke.

ASTM D 5373-02, 2007, Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in lab samples of coal and coke.

Chen Z., Lin Mu, Ignowski J., Kelly B., Linjewile T.M., Agareal P.K., 2001,

Mathematical modeling of fluidized bed combustion. 4: N₂O and NOX emissions from the combustion of char, Fuel, Vol. 80, pp. 1259–1272

Peter F.B., 1993, Limestone catalyzed reduction of NO and N₂O under fluidized bed combustion

Goel et al., 1994, in 25th symposium on Combustion, pp. 1051–1059

Iisa K. et al., 1991, in proceedings of the 13th international conference on fluidized bed combustion, pp. 83–90

IPCC, 2006, 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories

ISO 1928, 2009, Solid mineral fuels - determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value

Jing M., Erdeng M., Hua X., Kazuyuki Y., Zucong C., 2009, Wheat straw management affects CH₄ and N₂O emissions from rice fields, Soil Biology & Biochemistry, Vol. 41, pp. 1022–1028

Johnsson J.E. et al., 1991, in proceedings of the 13th international conference on fluidized bed combustion, pp. 859–869

KS E 1988, 2003, Hard coal - Sampling

KS E 3707, 2001, Determination of calorific value of coal and coke

KS E 3709, 2009, Coal and coke-general rules for sampling, analysis and testing.

Lee J., Kim J., Kim S., Gikyo I., Lee S., Jeon E.C., 2012a, Development of a country-specific CO₂ emission factor for domestic anthracite in Korea, 2007–2009, Environ. Sci. Pollut. Res., Vol. 19, pp. 2722–2727

Lee S., Kim J., Lee J., Jeon E.C., 2012b, A study on methane and nitrous oxide emissions characteristics from anthracite circulating fluidized bed power plant in Korea, The Scientific World Journal doi:10.1100/2012/468214

Lee Y.Y., Tsuo Y.P., Khan T., 1994, Significant factors influencing N₂O emission from CFBC, Proceedings of the 6th International Workshop on N₂O emission, pp. 43–57

Li Y.H., Lu G.O., Rudolph V., 1998, The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion, Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 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 N₂O during coal decoupling combustion in a circulating fluidized bed combustor using Aspen Plus, Chemical Engineering Science, Vol. 71, pp. 375–391

Wojtowicz M.A., Pels J.R., Moulijn J.A., 1993, Combustion of coal as a source of N₂O emission, Fuel Processing Technology, Vol. 34, pp. 1-71

Moritomi H. et al., 1991, NO_x formation mechanism of CFBC, Fluidized bed combustion, pp. 1005-1011

MacCarty N., Ogle D., Still D., Bond T., Roden C., Willson B., 2007, Laboratory Comparison of the Global-Warming Potential of Six Categories of Biomass Cooking Stoves, Aprovecho Research Center

Boerner S., 1993, Proceedings of the 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion

Shimizu T. et al., 1992, Effect of limestone feed on emissions of NO_x and N₂O from a CFBC, Fluidized bed combustion, pp. 611-617

Shimizu, T. et al., 1997, Fluidized bed combustion, pp. 415-422

Korhonen S., Fabritius M., Hoffren H., 2001, Methane and nitrous oxide emissions in the Finnish energy production

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

ABSTRACT

Development of Non-CO₂ Emission Factor of Coal Briquette

Kim, Seungjin

Cooperate Course for Climate Change

The Graduate School

Sejong University

Korea applies the IPCC default emission coefficients in accordance with the 1996 IPCC Guidelines when calculating the greenhouse gas emissions amounts, due to the lack of domestic research data. However, in the case of Korea's unique fuel, coal briquette, although there are classifications for anthracite coal, the reality is that coal briquette lacks classification. There have been a number of studies to develop greenhouse emission coefficients for anthracite coal which is the source of coal briquette; however, for emission coefficients for anthracite coal, studies that are limited to CO₂ emission coefficients have been undertaken and studies about emission coefficients for Non-CO₂ are insufficient at this point.

Anthracite coal used in the manufacture of coal briquette accounted for about 77 % of the 2011 domestic anthracite coal consumption, and as such, it is deemed that the amount of greenhouse gas from burning coal briquette would unlikely be a small amount. Emission coefficients of coal briquette, which has

the combustion conditions of incomplete combustion rate and requires periodic replacement, are expected to be different from those of greenhouse gas from general anthracite coal. As such, this study aims to identify the emission properties of CH₄ and N₂O that are heavily influenced by the combustion conditions in particular, among the greenhouse gases from the combustion of coal briquette, and calculate the emission coefficients needed for calculating the amounts of these greenhouse gases.

In this study, the coal briquette purchased from a manufacturer was grinded used for a fuel analysis in order to calculate the Non-CO₂ emission coefficients of coal briquette, and a Non-CO₂ concentration analysis was carried out by collecting emission gases produced from a coal briquette stove installed in a commercial building. And using the results of these analyses, Non-CO₂ emission coefficients were calculated.

Non-CO₂ emission coefficients of coal briquette were calculated separately between when using the stove with the air inlet closed and with air inlet open. The CH₄ emissions coefficient with the coal stove air inlet closed was calculated to be 18.14±1.66 kg/TJ and the N₂O emission coefficient 2.98±0.35 kg/TJ, and the CH₄ emissions coefficient with the coal stove air inlet open was calculated to be 11.28±0.70 kg/TJ and the N₂O emission coefficient 6.25±0.57 kg/TJ.

As a result of comparing the emission coefficients for coal briquette calculated in this study with the default emission coefficients for anthracite coal and lignite coal suggested in the 2006 IPCC Guidelines, the emission coefficient from this study, as compared to the default emission coefficients for the anthracite coal of the 2006 IPCC Guidelines was seen to be about 18 times higher in the case of CH₄ with the stove air inlet closed and about 11 times

higher with the stove air inlet open. For N_2O , it was seen to be about 2 times higher with the stove air inlet closed and about 4 times higher with the stove air inlet open. When compared with the default emission coefficients for solid fuel small supply boiler that has similar combustion method as coal briquette stove, for CH_4 , it was about 1.3 times higher with the stove air inlet closed and about 0.8 times higher with the stove air inlet open. For N_2O , it was seen to be about 4.3 times higher with the stove air inlet closed and about 8.9 times higher with the stove air inlet open.

In order to effectively cope with the greenhouse gas related international negotiations such as the United Nations Framework Convention on Climate Change, the greenhouse gas inventory of Korea needs to be calculated accurately, and for creating a greenhouse gas inventory with high reliability, it is deemed that, like this study, calculation studies of greenhouse gas emission coefficients for Korea's unique fuels and energy consumption facilities would need to be continued. In this study, only the emission gas temperatures and the air inlet open/closed states of coal briquette stoves were considered; as such, if the concentrations of NO_x , SO_x , O_2 among the emissions gases were to be analyzed and applied in the future studies, it would be possible to calculate the regression formulas of Non- CO_2 in accordance with the air pollutants and combustion conditions.

감사의 글

2년간의 대학원 생활은 저에게 잊지 못할 추억을 남겼습니다. 대학원 생활을 통해 많은 가르침과 깨달음, 소중한 인연을 얻었습니다. 교수님들과 선후배님들이 모범이 되어주시고 많은 도움을 주신 덕분에 대학원 생활을 무엇과도 바꿀 수 없는 시간으로 보낼 수 있었습니다. 지난 2년 동안 저에게 많은 가르침과 격려를 보내주신 모든 분들에게 감사드립니다.

먼저, 부족한 저에게 학문뿐만 아니라 세상을 살아가면서 지켜야하는 사람과의 관계와 예의의 중요성에 대해 많은 가르침을 주신 전의찬 교수님께 감사드립니다. 교수님이 해주신 많은 충고와 조언들을 가슴 깊이 새기겠습니다. 교수님을 진심으로 존경하며, 지도교수로 교수님을 모시게 된 것은 제 인생에 큰 행운이었습니다. 심사위원으로 따뜻한 격려와 아낌없는 조언을 해주신 사재환 박사님, 심사위원장으로 논문 작성에 많은 지도를 해주신 박성규 박사님, 좋은 강의와 연구지도로 많은 가르침을 주신 박년배 박사님, 전공 관련 많은 상담을 해주신 이상훈 박사님, 기후변화에 대한 폭넓은 지식을 알려주시는 박종호 박사님께도 감사의 마음을 전합니다.

기후변화센터의 든든한 버팀목인 조철홍 실장님, 늘 밝은 모습으로 많은 도움을 주시는 봉석형, 힘든 일 마다하지 않고 많은 도움을 준 성흠형, 항상 열심히 하는 모습을 보여주는 창상이형, 언제나 든든한 선배로 친형처럼 많은 것을 도와준 정우형에게도 감사의 인사를 드립니다. 지금은 연구실에 함께하지 않지만 실험실의 큰 선배로 언제나 도움을 주시는 성호형, 많은 조언과 격려를 해주시는 재학이형, 제 인생에 목표를 뚜렷하게 해주는 시형이형, 많은 것을 보고 배울 수 있는 진수형, 연구실 분위기를 밝게 해줬던 옥현이형, 함께 연구실 생활했던 것이 즐거웠던 기교형, 무뚝뚝해 보이지만 다정하게 저를 잘 챙겨줬던 정화누나, 학부 때는 후배로 대학원

때는 선배로 배울 점이 많았던 향경이, 학부 때부터 정말 오랫동안 어색하고도 친하게 함께했던 지영이, 잘 웃고 학문에 대한 열정을 보여줬던 슬기, 지금은 미국에 나가 있을 미현이에게도 감사의 말을 전합니다. 대학원 생활동안 많은 대화를 못나눈 것 같아 아쉬운 성권이, 무뚝뚝해 보이지만 알고 보면 배려심이 많은 효동이 형, 싫은 소리 하지 않고 많은 도움을 주는 성민이, 센스 있게 일을 잘하는 나현이, 정말 열심히 하는 모습이 보기 좋아 많이 도와주고 싶은 동은이, 이제 한 학기를 마친 민희누나, 민욱, 영중, 소영, 인혜에게는 대학원 생활이 많은 것을 얻고 소중한 인연을 만들 수 있는 시간이 되기를 바랍니다.

대학원 생활을 하느라 자주 만나지 못했던 친구들과 대학 동기들에게 미안하며, 항상 옆에서 많은 힘이 되었고 즐거움을 주었던 채운이와 무엇보다도 공부하는 아들에게 전폭적인 믿음과 신뢰를 보내주고 아낌없이 지원해준 가족에게 한없이 감사하며 사랑한다고 전하고 싶습니다. 항상 저를 믿고 응원해주신 부모님과 많은 걱정과 신경을 써준 누나에게 훌륭한 사람이 되어서 믿음에 대한 보답을 하겠습니다. 짧은 글에 담지 못하였지만, 저에게 많은 도움을 주고 마음 써주신 모든 분들께 진심으로 감사드립니다. 앞으로 부족한 부분을 채워나가고 성장할 수 있도록 노력하여 멋진 사람이 되도록 하겠습니다.