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

석사학위논문

온실가스 배출량 산정 방법에 따른 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출량 비교

-Tier 3, Tier 4 Method를 중심으로-

Estimation of N_2O emission for Wood Chip Combustion Facility

- Tier 3 and Tier 4 Method -

2015년 2월

세종대학교 대학원

기후변화협동과정

강 소 영

석사학위논문

온실가스 배출량 산정 방법에 따른 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출량 비교

-Tier 3, Tier 4 Method를 중심으로-

Estimation of N_2O emission for Wood Chip Combustion Facility

- Tier 3 and Tier 4 Method -

2015년 2월

세종대학교 대학원

기후변화협동과정

강 소 영

온실가스 배출량 산정 방법에 따른 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출량 비교

-Tier 3, Tier 4 Method를 중심으로-

Estimation of N_2O emission for Wood Chip Combustion Facility

- Tier 3 and Tier 4 Method -

지도교수 전 의 찬

이 논문을 이학 석사학위논문으로 제출함

2015년 2월

세종대학교 대학원

기후변화협동과정

강 소 영

강소영의 석사학위논문을 인준함

2015년 2월

심사위원장 _____ 사 재 환 (인)

심 사 위 원 _____ 박 종 호 (인)

심 사 위 원 _____ 전 의 찬 (인)

국문초록

우리나라는 2020년까지 온실가스 배출전망(BAU) 대비 30 % 감축목표를 달성하기 위해 ‘온실가스·에너지 목표관리제’ 및 ‘신재생에너지공급의무화제도(RPS)’를 도입하였다. RPS는 설비 규모 500MW 이상의 발전사업자에게 총 발전량에서 일정비율을 신재생에너지로 공급하도록 의무화하는 제도이며, 이 제도의 목표 달성을 위해 국내 사업장 중 일부는 화석연료 대신 WCF, RPF, RDF와 같은 대체연료를 사용하고 있다. 이 중 폐목재를 파쇄하여 만드는 Wood Chip은 공급인증서(REC) 가중치가 1.5로 높고 상대적으로 가격이 저렴하여 발전소 연료로 주목받고 있다.

이러한 바이오매스 기반 연료 연소 시 발생하는 CO_2는 탄소중립적(Carbon neutral)이므로 국가 온실가스 배출량 산정 시 배출량에 포함하지 않는다. 하지만 Non-CO_2의 경우에는 국가 온실가스 배출량 산정 시 보고하게 되어있으며, 2006 IPCC G/L에서는 배출량을 산정할 때 고유배출계수를 개발하여 배출량을 산정할 것을 권장하고 있다. Non-CO_2의 경우 연소조건 및 기술적 요소 등 여러 요인에 따라 배출 특성이 변하게 되므로 온실가스 배출량 산정 방법에 따라 배출량의 차이가 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 온실가스 배출량 산정 방법에 따른 N_2O 배출량을 산정하여 상호 비교하였다.

본 연구는 GC와 PAS를 이용하여 Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스의 N_2O 농도를 분석하였고, 소각로에 투입되는 연료를 채취하여 연료 분석을 실시한 후, 분석된 결과를 이용하여 N_2O 배출량을 산정하였다. 이때 N_2O 배출량 산정 방법은 Tier 3와 Tier 4 Method를 적용하였다.

Tier 3 Method에 따른 N_2O의 사업장고유배출계수는 0.35 kg/TJ로, 2006

IPCC G/L에서 제시하고 있는 Wood・Wood Waste의 N_2O 기본배출계수(4 kg/TJ)와 비교한 결과 본 연구의 N_2O 배출계수가 약 3.65 kg/TJ 낮은 것으로 분석되었다. 사업장고유배출계수를 이용하여 산정한 N_2O 배출량은 측정기간 동안 총 4.22 kg, Tier 4 Method에 따른 배출량은 총 7.88 kg의 N_2O가 배출되었다. 이러한 N_2O 배출량의 차이는 연속 측정과 간헐적인 시료채취에 의해 발생하는 것이며 상대적으로 배출 농도 분포가 큰 Non-CO_2 배출량 산정을 위해서는 연속 측정을 통한 온실가스 배출량 산정 방법의 적용이 필요하다. 그러나 현재 온실가스・에너지 목표관리 지침 상 연속 측정 방법에 의한 온실가스 배출량 산정 방법은 CO_2에만 적용하고 있다. 그러므로 신뢰성 있는 온실가스 배출량 산정을 위해서는 Non-CO_2 배출량 산정 시 연속 측정 방법이 적용될 필요성이 있다.

본 연구에서는 온실가스 배출량 산정 방법(Tier 3, Tier 4 Method)에 따른 N_2O 배출량을 비교하였다. 향후 대기오염방지시설의 전단과 후단의 배기가스 N_2O 농도 분석을 통해, 대기오염방지시설에 따른 N_2O 배출 농도의 영향이 고려된다면 대기오염물질 및 연소 조건에 따른 N_2O 배출 특성을 파악할 수 있을 것이라 판단된다.

주요어 : Biomass, Wood Chip, N_2O, 배출계수, 온실가스 배출량

목 차

제1장 서 론 ····· 1

제1절 연구의 배경 및 목적 ····· 1

제2절 연구의 범위 및 방법 ····· 3

제2장 이론적 배경 ····· 5

제1절 연소에서의 N_2O 발생 메카니즘 ····· 5

제2절 N_2O 측정 방법 ····· 7

1. 가스크로마토그래피법(GC) ····· 7

2. 광음향분광법(PAS) ····· 9

제3절 Wood Chip ····· 11

1. Wood Chip의 정의 및 품질 기준 ····· 11

2. 국내 Wood Chip 현황 ····· 12

제4절 스토커(Stoker)식 연소시설 ····· 13

제4절 온실가스 배출량 산정 방법 ····· 16

제3장 연구 방법 ····· 17

제1절 연구 방법의 개요 ····· 17

제2절 연구 대상시설 선정 ····· 19

제3절 시료 채취 방법 ····· 20

1. 연료 채취 방법 ····· 20

2. 배기가스 채취 방법 ····· 21

제4절 연료 분석 방법 ····· 23
1. 수분 측정 방법 ····· 23
2. 발열량분석 방법 ····· 23
3. 원소분석 방법 ····· 24
4. 공업분석 방법 ····· 25
5. 연료 분석의 재현성 평가 ····· 26
제5절 배기가스 농도 분석 방법 ····· 29
1. N_2O 분석 방법 ····· 29
2. 정도관리(QA/QC) ····· 31
제6절 배기가스의 N_2O 농도와 영향변수의 상관분석 ····· 33
제7절 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출량 산정 방법 ····· 35
1. Tier 3 Method에 따른 배출계수 및 배출량 산정 방법 ····· 35
2. Tier 4 Method에 따른 배출량 산정 방법 ····· 37

제4장 연구 결과 ····· 38
제1절 연료 분석 결과 ····· 38
1. 발열량분석 결과 ····· 38
2. 원소분석 결과 ····· 40
3. 공업분석 결과 ····· 41
제2절 배기가스 농도 분석 결과 ····· 42
1. GC와 PAS의 정도관리(QA/QC) 결과 ····· 42
2. 배기가스의 N_2O 농도 분석 ····· 46
제3절 배기가스의 N_2O 농도와 매개변수의 상관분석 결과 ····· 53
제4절 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출량 산정 결과 ····· 56
1. Tier 3 배출량 산정 결과 ····· 56

2. Tier 4 배출량 산정 결과 ·····59
3. Tier 3와 Tier 4 Method의 배출량 산정 결과 비교 ·····59

제5장 결론 ·····62

참 고 문 헌 ·····65

ABSTRACT ·····71

표목차

<표 2-1> 바이오 고형연료제품(Bio-SRF)의 품질기준 ····· 12
<표 2-2> 배출량 산정 방법 등급 기준 ····· 16
<표 3-1> 자동원소분석기의 분석 조건 ····· 25
<표 3-2> 발열량분석기의 재현성 평가 결과 ····· 26
<표 3-3> 공업분석기의 재현성 평가 결과 ····· 28
<표 3-4> N_2O 분석을 위한 GC 분석 조건 ····· 29
<표 3-5> N_2O의 연속 측정을 위한 PAS의 분석 조건 ····· 30
<표 3-6> 상관계수 값과 상관관계 정도 ····· 34
<표 3-7> N_2O 배출계수 산정 worksheet ····· 36
<표 4-1> Wood Chip 시료의 발열량분석 결과 ····· 38
<표 4-2> Wood Chip의 인수식 순발열량 비교 ····· 39
<표 4-3> Wood Chip 시료의 원소분석 결과 ····· 40
<표 4-4> Wood Chip 시료의 공업분석 결과 ····· 41
<표 4-5> 반복성 분석 결과 ····· 43
<표 4-6> 검출한계 평가 ····· 44
<표 4-7> GC-ECD를 이용한 배기가스의 N_2O 농도 분석 결과 ····· 47
<표 4-8> 연속 측정을 통한 N_2O 농도 분석 결과 ····· 48
<표 4-9> GC와 PAS를 이용한 배기가스의 N_2O 농도 비교 ····· 51
<표 4-10> N_2O 농도와 영향변수의 상관분석 ····· 54
<표 4-11> 사업장고유배출계수 산정 결과 ····· 56
<표 4-12> N_2O 배출계수 비교 ····· 57
<표 4-13> Tier 3 배출량 산정 결과 ····· 58

〈표 4-14〉 Tier 4 배출량 산정 결과 ·····59
〈표 4-15〉 Tier 3와 Tier 4(연속 측정)에 따른 N_2O 배출량 비교 ·····60
〈표 4-16〉 Tier 3와 Tier 4(간헐적 시료 채취)에 따른 N_2O 배출량 비교 ··61

그림목차

<그림 1-1> 연구의 흐름도 ····· 4
<그림 2-1> 2006 ~ 2013년의 국내 Wood Chip 생산량 ····· 12
<그림 2-2> 스토커식 연소장치 ····· 14
<그림 3-1> N_2O 배출량 산정을 위한 연구 방법의 흐름도 ····· 18
<그림 3-2> 스토커 소각로의 설비계통도 ····· 19
<그림 3-3> 온실가스 시료 채취 방법 ····· 22
<그림 3-4> 원소분석기의 재현성 평가 결과 ····· 29
<그림 4-1> PAS와 GC의 직선성 평가 ····· 42
<그림 4-2> N_2O 농도변화에 따른 PAS의 응답시간 ····· 45
<그림 4-3> GC 분석한 N_2O 농도 ····· 46
<그림 4-4> N_2O 농도 측정 결과(8월 20일 ~ 21일) ····· 49
<그림 4-5> N_2O 농도 측정 결과(9월 15일 ~ 18일) ····· 50
<그림 4-6> 주요 요인에 대한 N_2O의 산포도 ····· 55

제1장 서 론

제1절 연구의 배경 및 목적

우리나라는 저탄소 녹색성장을 국가 비전으로 설정하고, 2020년까지 온실가스 배출전망(BAU) 대비 30 % 감축이라는 중기 국가 온실가스 감축목표를 발표하였다. 이를 달성하기 위해 '온실가스·에너지 목표관리제' 및 '신재생에너지공급의무화제도(Renewable Portfolio Standard, RPS)'를 2012년부터 도입하였다. RPS는 설비 규모 500MW 이상의 발전사업자에게 총 발전량에서 일정비율을 신재생에너지로 공급하도록 의무화하는 제도이다. 의무비율은 2012년 2 %를 시작으로 2022년 10 %까지 올리는 것을 목표로 하고 있다. 국내 사업장 중 일부는 화석연료 대신 WCF(Wood Chip Fuel), RPF(Refuse Plastic Fuel), RDF(Refuse Derived Fuel)와 같은 대체연료를 사용하고 있다. 이 중 폐목재를 파쇄하여 만드는 Wood Chip은 상대적으로 가격이 저렴하고 공급인증서(REC) 가중치가 1.5로 높은 편이어서 발전소 연료로 주목받고 있으며, 향후에도 발전업계의 안정적인 Wood Chip 확보는 RPS 목표 달성을 위해 불가피할 전망이다.

이러한 바이오매스 기반 연료 연소 시 발생하는 CO_2는 생물의 성장과정에서 광합성 작용에 의해 대기 중에서 흡수한 CO_2이기 때문에 국가 온실가스 배출량 산정 시 배출량에 포함하지 않는다(Wiktorian Tarnawski, 2004; Dan Gavrilescu, 2008). 하지만 Non-CO_2의 경우에는 국가 온실가스 배출량 산정 시 보고하게 되어있다. IPCC G/L에서는 온실가스 배출량을 산정할 때, Non-CO_2의 경우는 연소 조건 및 기술적 요소 등 여러 요인에 따라 배출특성이 변하게 되므로 고유배출계수를 개발하여 배출량을 산정할 것을 권장

하고 있다(IPCC, 2006).

온실가스·에너지 목표관리제에 따르면 온실가스 배출량 산정 방법은 크게 2가지로, 배출계수와 활동자료를 이용한 간접 배출량 산정과 굴뚝에서 연속 측정에 의한 실측 자료의 직접 배출량 산정 방법으로 구분할 수 있다(장기원 외, 2009). 간접 배출량 산정 방법의 경우 연소 조건 변화에 유연하지 못하고, IPCC에서 제시하고 있는 기본배출계수를 적용함에 따른 배출량의 신뢰성 및 정확성에 대한 오차 발생 가능성을 내포하고 있다. 반면, 직접 배출량 산정 방법은 운전조건 변화에 유연하게 대응할 수 있고 개별 사업장마다 연속적인 실측값의 확보가 가능하여 국가배출통계의 신뢰도를 향상시킬 수 있다(권영성 외, 2007).

한편, 미국의 온실가스 의무 보고 법령(Mandatory Reporting Rule, MRR)에서는 일정규모 이상의 고체 또는 폐기물 연소시설을 대상으로 실측을 통한 배출량 보고를 의무화하고 시료 채취 시 연속으로 24시간의 시료를 확보할 수 있어야 한다고 명기하고 있다.

Non-CO_2 배출량 산정은 현재까지 IPCC 기본배출계수를 이용한 Tier 1 Method를 적용하고 있지만, 상대적으로 배출 농도 분포가 큰 Non-CO_2는 온실가스 배출량 산정 방법에 따라 배출량의 차이가 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 간헐적인(11시~18시) 시료 채취에 의한 N_2O 배출량(Tier 3 Method)과 24시간 이상 연속으로 측정한 N_2O의 배출량(Tier 4 Method)을 산정하여 상호 비교하고자 한다.

효과적인 온실가스 감축목표를 달성하기 위해서는 온실가스 배출량을 정확히 산정할 필요가 있으며, 본 연구를 통해 온실가스 배출량 산정·보고의 정확성 및 신뢰성을 향상하는데 일조할 수 있을 것으로 사료된다.

제2절 연구의 범위 및 방법

우리나라는 에너지의 96 %(2012년 기준)를 수입에 의존하고 있다. 최근 유류가격 급등과 온실가스 감축 필요성이 부각되면서 신・재생에너지 시장 확대의 중요성이 강조되고, 이에 따라 화석연료 대신 WCF, RPF, RDF와 같은 대체연료의 사용이 증가하고 있다.

본 연구에서는 Wood Chip을 연료로 사용하는 연소시설을 대상으로 굴뚝에서 배출되는 배기가스의 N_2O 농도를 측정하고 온실가스 배출량 산정 방법에 따른 배출량을 비교하였다. 본 연구의 방법 및 절차는 다음과 같다.

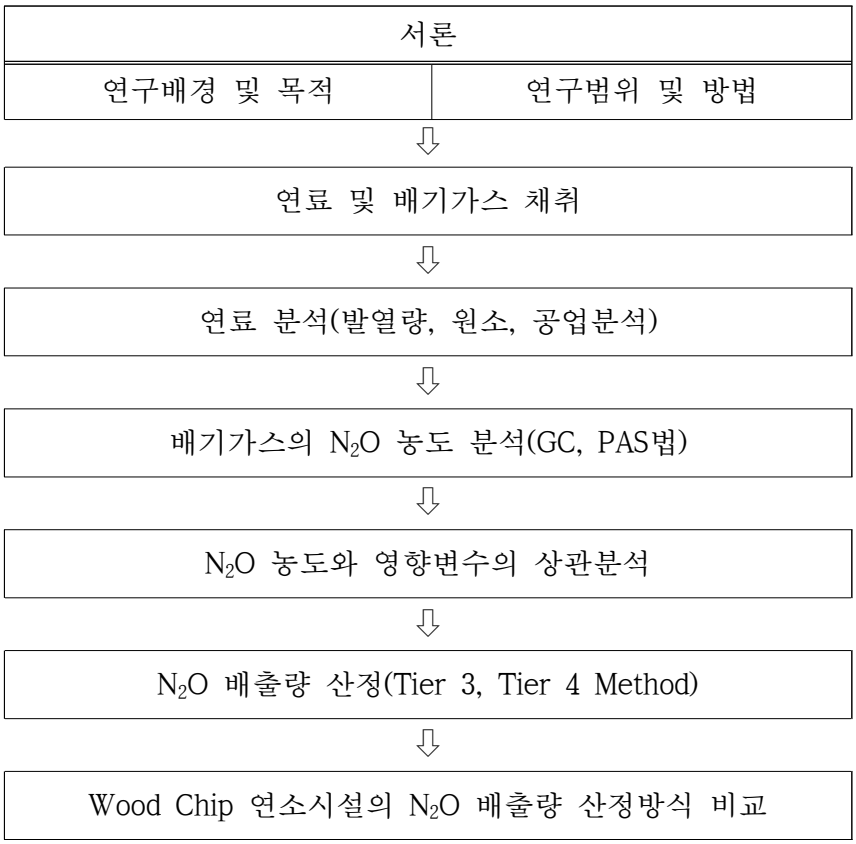
1. 온실가스 중 하나인 N_2O의 발생을 살펴보고, Wood Chip과 스토커 연소시설을 조사하고, 온실가스 배출량 산정 방법에 대해 고찰한다.

2. N_2O 배출계수를 개발하기 위한 연료(Wood Chip) 채취 및 발열량, 원소, 공업분석을 실시하며, 분석기기에 대한 재현성 평가를 실시한다.

3. PAS와 GC의 분석기기 정도관리(QA/QC)를 통해 직선성과 반복성, 검출한계 그리고 PAS의 응답시간을 평가한다. 시험결과의 신뢰성을 확보한 후 현장조사를 통해 Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스를 채취하고 가스크로마토그래피법(GC)과 광음향분광법(PAS)을 이용하여 N_2O 농도 분석을 실시한다.

4. 분석된 배기가스의 N_2O 농도와 TMS Data 및 연소기술, 운전조건, 공정조절 기술 등을 고려하여 N_2O 농도에 영향을 미치는 요인을 분석하고, SPSS를 이용하여 상관분석을 실시한다.

5. 연료 분석 및 배기가스 농도 분석 등을 이용하여 사업장고유배출계수를 개발하고 산정방식(Tier 3, Tier 4 Method)에 따른 N_2O 배출량을 산정하여 비교한다.



<그림 1-1> 연구의 흐름도

제2장 이론적 배경

제1절 연소에서의 N_2O 발생 메카니즘

N_2O의 배출원은 박테리아에 의한 질소분해, 가축분뇨, 농업 비료 사용 등을 통해 다양하게 배출되지만 인위적 배출원의 대부분은 연료의 연소과정에서 나온다(Noboru Tanikawa et al, 1995). 고정연소장치에서의 N_2O 배출은 두 가지 생성경로를 통해 일어날 수 있다. 연료 연소과정에서 생성되는 N_2O와 NOx를 제거하기 위한 SCR(Selective Catalytic Reduction) 촉매공정으로부터 생성되는 N_2O로 구분할 수 있다(김문현, 2013; Correa,S.M., 1992).

연료 연소로 인한 N_2O의 배출 정도는 연료의 종류, 연소 방법, 연소 온도, 연소실 압력, 연소실내의 산소농도 등에 따라 영향을 받을 수 있다. N_2O는 다음 식(1) ~ 식(3)과 같은 반응에 의해 생성된다.

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

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

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

위의 반응들은 연소실의 온도가 상대적으로 저온이고 연료가 풍부할 때 활발하게 일어나는 것으로 알려져 있고, 530 ℃ 미만이거나 930 ℃ 이상의 연소 온도에서는 N_2O의 발생량이 거의 무시할 수 있는 수준이다.

SCR 탈질공정에 의한 N_2O 배출은 NOx와 암모니아(NH_3)간의 반응으로부터 N_2O가 생성되는 경우와 NOx를 처리하기 위하여 환원제로 사용되는 암모니아가 반응물 중 존재하는 산소와 반응하여 N_2O가 생성되는 경우이다.

이러한 N_2O는 다른 질소산화물에 비해 안정하여 대기 중에서 약 120 ~ 150년 체류하며, 대기권 내에서 거의 파괴되지 않은 채 성층권까지 도달한 후 자외선에 의해 분해되거나 산소원자와 반응하여 NO를 생성한다(박풍모, 2013). N_2O는 다음 식(4) ~ 식(6)과 같은 반응에 의해 분해된다.

$$N_2O + hv \rightarrow N_2 + O \quad (4)$$

$$N_2O + O \rightarrow NO + NO \quad (5)$$

$$\rightarrow N_2 + O_2 \quad (6)$$

제2절 N_2O 측정 방법

N_2O 측정 방법은 광음향분광법(Photo-acoustic Spectroscopy, PAS), 비분산적외선법(Non-Dispersive Infrared Method, NDIR), 가스크로마토그래피법(Gas Chromatography, GC) 등이 사용되고 있다. PAS, NDIR 방식은 주로 배출원에서 연속적으로 배출농도를 모니터링하기 위해 사용되고 있으며, GC 방식은 배기가스를 채취하여 실험실에서 분석하는 비연속적 방식으로 사용되고 있다(Soyoung Kang, 2014).

본 연구에서는 가스크로마토그래피법과 광음향분광법을 이용하여 Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스의 N_2O 농도를 측정하였다.

1. 가스크로마토그래피법(GC)

Chromatography라는 뜻은 두 가지 이상의 성분으로 된 물질을 단일성분으로 분리하는 기법이다. 분리하고자 하는 물질의 각 성분은 고정상(stationary phase)과 이동상(mobile phase)으로 다르게 분포하는데, 이 분포의 차이에 근거하여 분리가 이루어지는 것이다. 이동상으로는 기체 또는 액체, 고정상으로는 액체 또는 고체가 사용되고 있고 이동상이 기체일 때 gas chromatography(GC), 액체일 때는 liquid chromatography(LC)라고 한다.

가스크로마토그래피법(Gas Chromatography, GC)은 기체의 흐름 속에 시료를 주입하고 그 흐름 속에서 시료내의 성분들을 분리시키고 이들을 검출하여 정성 및 정량분석을 수행하는 분석방법이다(김경렬, 1999). 가스크로마토그래피 분석에 사용하는 검출기는 분석하고자하는 시료의 종류와 농도 등의 특성에 따라 검출기가 다양하다. 검출기는 검출한계가 낮아야 하고, 시료의 농도가 큰 범위에 대해서 같은 응답신호를 보여야 한다. 또한 잡음

이 적고 응답시간이 짧으며, 검출기 내에 시료가 머무르는 부피가 작아야 한다. 가능한 한 검량(Calibration)이 간단할수록 유용한 검출기라고 할 수 있다. 가장 널리 쓰이는 검출기는 FID와 TCD, ECD 등이다[1].

1) 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID) : 수소연소노즐, 이온수집기와 함께 대극 및 배기구로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 전류전압 변환회로, 감도조절부, 신호 감쇄부 등으로 구성된다.

2) 열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD) : 금속 필라멘트 또는 전기저항체를 검출소자로 하여 금속판 안에 들어 있는 본체와 여기에 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출 전기회로, 신호 감쇄부 등으로 구성된다.

3) 전자포획형 검출기(Electron Capture Detector, ECD) : 방사선 동위원소로부터 방출되는 β선이 운반가스를 전리하여 미소전류를 흘려보낼 때 시료 중의 할로겐이나 산소와 같이 전자포획력이 강한 화합물에 의하여 전자가 포획되어 전류가 감소하는 것을 이용하는 방법으로 유기할로겐화합물, 니트로화합물 및 유기금속화합물을 선택적으로 검출할 수 있다(환경부, 2007).

기타 목적에 따라 불꽃광도형 검출기(Flame Photometric Detector, FPD), 불꽃열이온화 검출기(Flame Thermionic Detector, FTD)등을 사용할 수 있다. 단 방사성 동위원소를 사용하는 검출기에 대하여는 별도로 과열방지기구, 누출방지기구 등을 설치해야 한다(국립환경연구원, 2004).

이러한 GC법은 높은 감도와 정량 재현성을 가지며 열 안정성이 좋다. 그러나 안정한 물질의 분석에는 문제가 없으나 반응의 중간체나 라디칼과 같은 불안정한 화학종의 분석이 어려우며, 연속적인 측정에 대한 한계가 있다(한국환경기술진흥원, 2003).

---

1) 출처 : 폐기물공정시험방법(환경부, 2007)

2. 광음향분광법(PAS)

광음향 방식은 1880년 알렉산더 그레이엄 벨(Alexander Granham Bell)에 의해 처음 발견된 광음향 효과(photoacoustic effect)의 원리를 이용한다(하재어, 2004). 이 원리는 흡수매질에 일정한 주기로 변조된 빛이 입사되면, 그 물질에서 입사된 빛과 동일한 주기의 음향신호(acousticsignal)가 물질과 맞닿은 기체 층(gas layer)에서 발생하는 현상이다(McClelland et al, 1996).

광음향 신호의 발생과정은 직접적인 광음향 발생(direct PA generation)과 간접적인 광음향 발생(indirect PA generation) 두 가지로 살펴볼 수 있다. 직접적인 광음향 발생은 빛을 흡수한 물질 자신이 탄성파(elastic wave)로 바뀌어 음향신호를 발생하는 것이고, 간접 광음향 발생은 빛을 흡수한 물질과 인접해 있는 매질(coupling material)로 열전달이 이루어져 음향신호가 발생하는 것이다.

광음향 신호를 검출하는 방법은 접촉식 방법과 비접촉식 방법으로 구분하는데, 접촉식 방법은 매질에서 발생되는 신호를 마이크로폰이나 압전검출기(piezoelestric transducer)를 사용하여 받아내는 방법이다. 열적 탄성과정(termoelastic process)과 열확산(heat diffusion)이 만들어내는 진동방식(vibration almode)을 인지하는 압전소자가 마이크로폰보다 응답시간이 빠르고 감도가 높으므로 펄스(pulse) 광음향분광법에 적합하다. 반면, 비접촉식 방법은 광열 효과(photothermal effect)를 이용하여 시료 표면 온도 변화에 따른 기체의 압력(pressure)과 굴절률(refractive index)의 변화를 보는 것이다.

기체에 대한 광음향분광법(Photo-acoustic Spectroscopy , PAS)은 Viengerov(1938)와 Luft(1943)에 의해 적용된 이후 다른 분광법에 비해 감도(sensitivity)가 뛰어나 기체의 이완시간(relaxation time)을 측정하는데 많이 사용되었고, 높은 출력의 레이저를 도입함으로써 더욱 향상된 감도와 선택

성(selectivity)을 가지게 되어 기체 분석과 증기 검출에 광범위하게 이용되어 왔다(오현진, 2008). 광음향분광법은 기체, 액체 또는 고체시료는 물론 측정시료의 덩어리(bulk), 분말 혹은 겔(gel) 상태 등 거의 모든 물질의 측정이 가능하다. 고효율의 레이저를 광원으로 하여 발진되는 강한 빛의 세기로 광음향분광법의 높은 검출감도를 가능케 한다. 실제로 공기 중에서 대상물질의 검출한계가 ppb(10^{-9}) 미만까지 내려가는 극미량 검출(trace detection)에 사용되고 있으며(V.Koskinen, 2006), 이동 및 휴대하기 용이하고, 경제성이 우수하고, 실시간 측정이 가능한 특징이 있다(Yoojin jung et al, 2012). 그러나 주위의 진동이나 소음에는 취약하여, 진동이 아주 심한 지역에서 사용 시 측정의 어려움이 있다(한국환경기술진흥원, 2003).

제3절 Wood Chip

목질계 바이오매스를 에너지원으로 사용하기 위해서는 직접연소하거나 열화학적 변환(고형연료화, 액화, 가스화), 생물학적 변환(바이오 정제) 과정을 거쳐 우드칩(Wood Chip), 목재펠릿(Wood Pellet), 우드 브리켓(Wood Briquette) 등의 형태로 이용된다.

이 중 Wood Chip을 대상으로 본 연구를 진행하였다.

1. Wood Chip의 정의 및 품질 기준

Wood Chip은 목제품 제조 원료 및 연료 생산을 목적으로 Wood Chip 파쇄기를 이용하여 잘게 절삭한 목재조각을 의미한다(서홍석, 2014). Wood Chip은 바이오 고형연료제품(Biomass-Solid Refuse Fuel, Bio-SRF) 중 하나이며, '자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률'에서 Bio-SRF의 품질기준을 규정하고 있다. 품질기준은 <표 2-1>에서 보는 바와 같다.

크기는 50 ~ 120 mm, 수분 함량은 성형인 경우 10 wt.% 이하, 비성형인 경우 25 wt.% 이하이며, 저위발열량은 3,000 kcal/kg 이상으로 규정하고 있다.

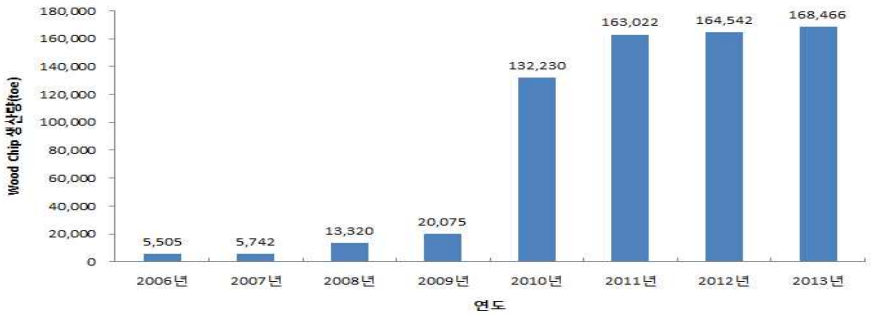
이러한 품질기준을 바탕으로 Wood Chip은 크게 폐목재와 임목폐기물, 벌목재로 제조할 수 있다. 폐목재로부터 제조하는 Wood chip의 경우, 금속, 토사와 같은 이물질과 화학물질 코팅이 없는 폐전선 드럼, 비계목, 받침목 등을 파쇄하여 생산할 수 있고, 이 경우 양질의 Wood Chip을 생산할 수 있다. 그러나 임목폐기물 및 벌목재로 Wood Chip을 제조하는 경우는 토사나 수분 함량이 높기 때문에 양질의 Wood Chip을 생산하는데 한계가 있다.

<표 2-1> 바이오 고형연료제품(Bio-SRF)의 품질기준

구분	단위	성형		비성형	
모양 및 크기	mm 이하	직경	50 이하	가로	120 이하
		길이	100 이하	세로	120 이하
전수분	wt.% 이하	10		25	
저위발열량	kcal/kg 이상	3,000			
회분	wt.% 이하	15			
염소	wt.% 이하	0.5			
황분	wt.% 이하	0.6			

2. 국내 Wood Chip 현황

신・재생에너지 보급통계(에너지관리공단, 2014)에 따르면, 우리나라의 신・재생에너지 중 바이오에너지 공급비중은 5.3 %(2006년 기준)에서 15.8 %(2013년 기준)로 지속적인 증가추세 보이고 있다. 바이오에너지 종류에는 매립지가스, 바이오디젤, Wood Chip, 목재펠릿, 하수슬러지 고형연료 등이 있으며, 이 중 Wood Chip 생산량은 2010년(132,230 toe)부터 큰 폭으로 증가하기 시작하였다. 2013년 기준 Wood Chip 총 생산량은 168,466 toe로 2006년 대비 약 97 % 증가하였으며, 2012년에 RPS 제도의 도입으로 향후 Wood Chip 생산의 지속적인 증가가 예상된다.



<그림 2-1> 2006 ~ 2013년의 국내 Wood Chip 생산량

제4절 스토커(Storker)식 연소시설

소각로는 형식에 따라 스토커(Stoker)식, 유동상식(Fluidized Bed), 회전식(Rotary Klin) 등으로 분류되는데, Wood chip의 연소시설에서는 연료의 연소 특성을 고려하여 주로 스토커식이 사용되고 있다.

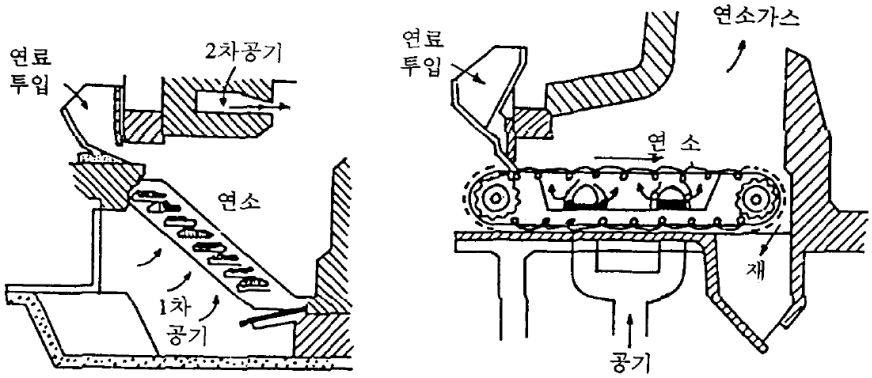
스토커 방식은 소각 대상물을 스토커, 즉 화격자(grate) 위에 투입하고 교반 및 이송시키면서 소각시키는 방식이다. 이때 연소공기의 유동은 화격자의 아래쪽에서 위쪽으로 통과시키고 화격자 위에 있는 소각물의 연소를 촉진시킨다. 일반적인 스토커의 구조는 연소 전에 충분한 건조가 이루어져야 건조 구간(drying zone), 건조된 폐기물이 고온에서 환원 및 산화반응이 일어나는 연소 구간(combustion zone), 소각재 중의 미연분을 완전히 연소시키는 후연소 구간(post-combustion zone)으로 구분되어 진다. 이러한 화격자 위에 소각물을 일정량 확보하면서 소각하는 구조로 연소가 안정되어 있어 연소열량의 변동이 소각물질에 크게 좌우되지 않는다. 소각물은 저장조에 저장되고, 크레인을 이용하여 투입호퍼에 투입된다. 투입된 소각물은 건조, 연소, 후연소 3구간을 거치면서 1차 연소가 일어나고 연소가스가 2차 연소실에 들어가 재차 연소되면서 불완전 연소물질이 제거된다. 화격자 재질과 투입되는 공기량에 따라 소각로 운전온도가 결정된다.

화격자는 여러 종류가 있으나 그 중 대표적인 것은 <그림 2-2>에서 보는 바와 같이 계단식 스토커와 체인 스토커이며, 각각의 독특한 구조를 가지고 있다.

계단식 스토커는 가동 화격자와 고정 화격자가 교대로 계단모양으로 배열되어 있는 형식이다. 가동 화격자가 전후 방향으로 왕복 운동을 반복하면서 소각물의 전진, 반전, 교반을 한다. 통기공 각 화격자의 수직면에 설치되어 있다. 계단식 스토커는 소각물을 밀어내는 효과가 우수하고 교반, 이송

도 적절히 할 수 있기 때문에 연소 효과가 우수하다. 그러나 마모에 의한 손상 우려가 있다.

체인식 스토커는 다수의 화격자 조각을 체인링크(chain link)에 무한 궤도형으로 설치하여 화격자 면을 구성하고 있으며, 소각물의 이송은 잘 이루어지지만 연소에 필요한 소각물 층의 반전기능이 없다는 단점이 있다. 따라서 건조, 연소, 후연소 구간간의 단차를 크게 두어 그곳에서 낙하에 의한 반전이 일어나도록 하거나 화격자 상에 요동 장치를 추가하여 보완하는 방법이 있다. 체인식 스토커는 각 단계에서의 냉각 효과가 좋고, 마모에 의한 손상도 다른 형식보다 적으므로 내구성이 좋다.



(a) 계단식 스토커 (b) 체인 스토커

<그림 2-2> 스토커식 연소장치

화격자 연소방식은 화격자의 구동과 혼합의 효용성을 잘 활용해야 한다. 화격자의 통기 개구부는 폐기물 침출수나 토사 등에 의해 틈 막힘 현상이 일어나지 않아야 한다. 이 현상은 통기 건조를 저해하므로 통기공의 형상, 크기, 배열 위치 등을 고려하여 화격자의 구조를 선정해야 한다. 화격자의

균일하고 효과적인 건조를 위해서는 부분적인 큰 틈새 현상이 적어야하며, 폐기물의 교반 혼합이 잘되는 구조로 하여 건조용 공기가 적절히 배분될 수 있는 구조로 되어야 한다. 또한, 연소 화격자는 고온의 열과 클링커(clinker) 등 악조건에서 사용되므로 화격자의 형상 및 구조, 재질 선택에 유의해야 한다. 내구성 향상을 도모하고 동시에 화격자의 보수 및 교체가 용이한 구조여야 한다.

스토커식 소각로를 이용한 소각물의 연소단계에서는 공기와 가연물의 접촉이 중요하다. 고체 폐기물 중에는 연소가 잘 이루어지는 가연물, 난연물, 불연물이 섞여있다. 쉽게 연소되는 가연물 주변에는 공기가 집중되어 구멍이 나는 blow hole 현상이 생기게 되는데, 1차 공기는 이 공간(blow hole)으로 빠져나가게 된다. 이 공간은 과잉공기가 되고 반대 부분은 공기 부족 현상이 발생하여 연소가 지연되고 한정된 화격자에 의해 소각재 질을 저하시킨다.

제5절 온실가스 배출량 산정 방법

국내 온실가스 ·에너지 목표관리제의 고정연소 부문 온실가스 배출량 산정 방법은 배출계수와 활동자료를 이용하는 계산법과 연속 측정을 통해 결정하는 측정법이 있다. 다음 <표 2-2>에서 보는 바와 같이 계산법의 경우 온실가스 배출량 산정의 정확성을 높이기 위해 배출활동별, 시설규모별, 배출계수별 산정등급(Tier 1, 2, 3) 관리체계를 적용하고 있으며 활동자료의 불확도는 적용 Tier에 따라 차등 관리한다. 배출계수는 각각의 배출원 특성에 따라 IPCC 기본계수, 국가고유계수, 시설단위 사업장고유계수 등으로 구분하여 적용한다. 측정법에 따른 배출량 산정 방법은 연속 측정 방법(Continuous Emission Monitoring System, CEMS)을 사용하여 배출량을 산정 보고할 때 적용가능하며, Tier 4 Method로 규정하고 있다. 우리나라는 아직까지 연속 측정을 통한 온실가스 배출량 산정 방법은 CO_2의 경우만 적용되고 CH_4와 N_2O는 IPCCC 기본계수를 이용한 Tier 1 Method를 적용하여 배출량을 산정하고 있다.

<표 2-2> 배출량 산정 방법 등급 기준

분석 조건		배출계수	대상 온실가스
계산법	Tier 1	IPCC 기본계수	CO_2, CH_4, N_2O
	Tier 2	국가고유계수	CO_2
	Tier 3	사업장고유계수	CO_2
연속 측정법	Tier 4	연속 측정 자료 (배기가스 농도, 유량)	CO_2

제3장 연구 방법

제1절 연구 방법의 개요

본 연구에서는 GC 분석을 이용해 산정한 N_2O 배출량(Tier 3 Method)과 PAS의 연속 측정에 의해 산정한 N_2O 배출량(Tier 4 Method)을 상호 비교하였다. 본 연구의 이해를 돕기 위해 N_2O 배출량 산정을 위한 연구 흐름도를 <그림 3-1>에 나타내었으며, 다음과 같은 5단계를 거쳐 연구를 진행하게 된다.

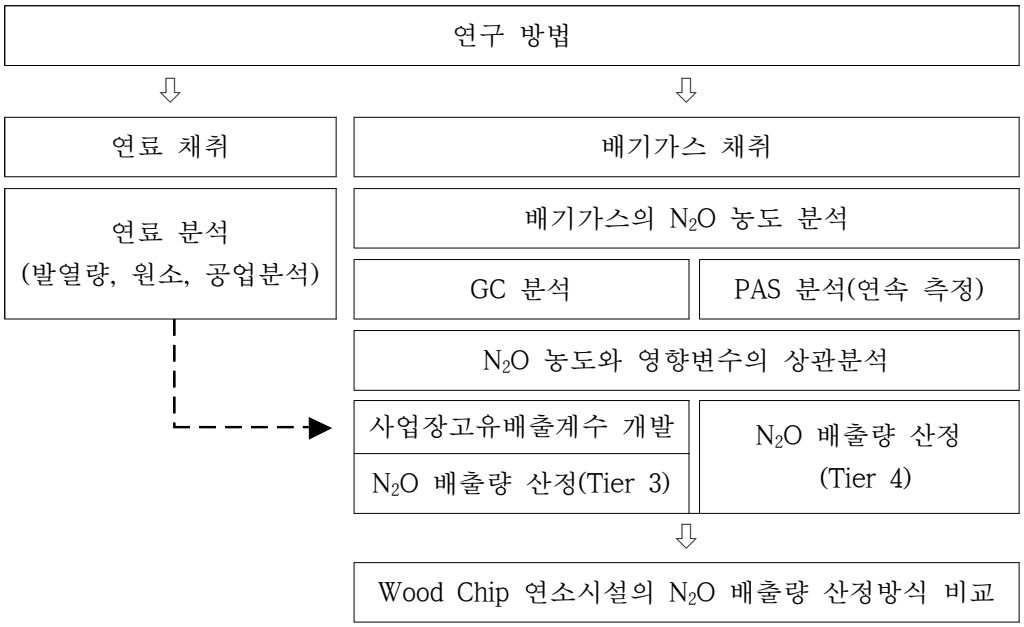
1단계는 PAS(LSE N_2O-4405)를 이용하여 24시간 이상 연속으로 N_2O 농도를 측정하고, 간헐적(1시간 간격)으로 채취한 배기가스의 N_2O 농도는 GC-ECD(CP-3800)를 사용하여 분석하였다. 이때 N_2O 농도 분석에 앞서 분석기기에 대한 정도관리(QA/QC)를 통해 기기의 신뢰성을 확보한 후 N_2O의 농도 분석을 실시하였다.

2단계에서는 배기가스 채취와 동일한 시간에 소각로에 투입되는 연료(Wood Chip)를 원추4분법에 따라 채취하고, 채취된 연료는 발열량분석, 원소분석, 공업분석을 실시하였다.

3단계에서는 Tier 3 Method에 따른 N_2O 배출량을 산정하기 위해 Wood Chip의 인수식 순발열량과 GC에 의한 N_2O 농도를 이용하여 사업장고유배출계수를 개발한다. 이때 산정된 배출계수와 연료 투입량 가중평균값을 사용하여 N_2O 배출량을 산정하였다.

4단계에서는 PAS의 연속 측정에 의한 N_2O 농도와 TMS data의 유량값을 조사하여 Tier 4 Method에 따른 N_2O 배출량을 산정하였다. 또한 SPSS(Ver. 21)를 이용하여 N_2O 농도와 영향변수(로내온도, CO 농도 등)의 상관분석을 실시하였으며, 이때 변수들은 1시간 평균 자료를 사용하였다.

5단계에서는 산정된 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출량을 비교하였다.

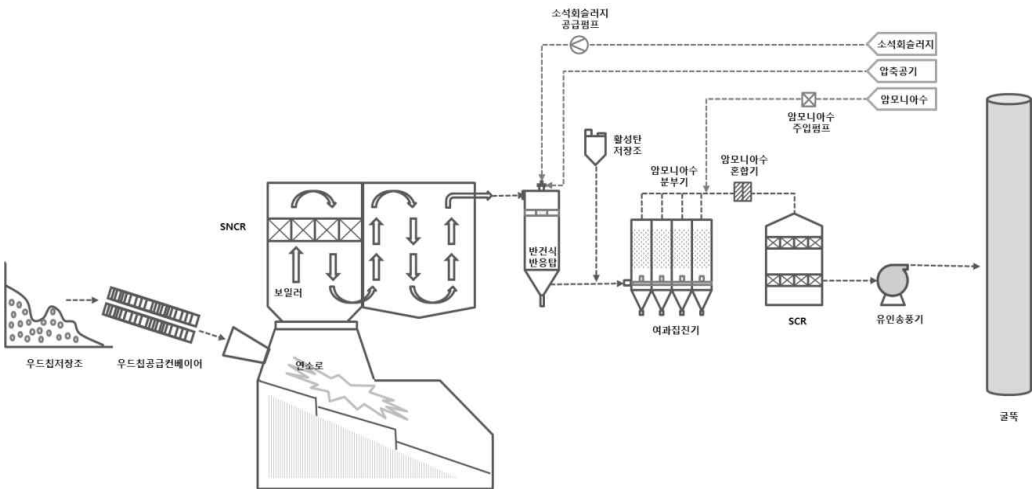


<그림 3-1> N_2O 배출량 산정을 위한 연구 방법의 흐름도

제2절 연구 대상시설 선정

본 연구에서 선정한 대상시설은 친환경 고형연료인 Wood Chip을 하루 평균 270 ton을 연소하여 시간당 65 ton(32.5 ton/hr × 2기)의 증기를 생산하는 집단에너지시설이다. 계단식 스토커 방식을 사용하고 있으며, 24시간 연속 운전이 가능하다.

본 대상시설은 대기오염물질 저감을 위한 반건식 반응탑, 활성탄 저장조, 여과집진기(Bag filter), 비선택적 촉매 환원탑(SNCR), 선택적 촉매 환원탑(SCR) 등의 대기오염방지시설과 TMS(자동측정기기 및 굴뚝원격 감시시스템)가 설치되어 있다. 대상시설의 전체적인 설비계통도는 <그림 3-2>과 같다.



자료) 대상시설에서 제공받아 재구성

<그림 3-2> 스토커 소각로의 설비계통도

제3절 시료 채취 방법

1. 연료 채취 방법

본 연구에서는 폐기물공정시험기준(방법)에서 규정하고 있는 시료 채취 방법을 따라서 Wood Chip 연료를 채취하였다. N_2O 배출량 산정을 고려하여 배기가스 채취와 동일한 시간대에 소각로에 투입되는 연료를 채취하였으며, 채취된 연료는 상태변화가 일어나지 않도록 비닐 지퍼백으로 밀봉하여 실험실로 운반하였다.

발열량 및 원소분석 등에 사용된 시료는 수분 측정 후 건조된 시료를 미분쇄하여 사용하였으며, 시료의 조성을 균일화하기 위해서 원추4분법에 따라 분석시료를 채취한다. 적용된 원추4분법의 과정은 다음과 같다.

① 시료를 단단하고 깨끗한 평면위에 원추형으로 쌓는다.
② 원추를 장소를 바꿔 다시 쌓는다.
③ 원추의 정점을 수직으로 눌러서 평평하게 만들고 이것을 부채꼴로 사등분 한다.
④ 마주보는 두 부분을 취하고 반은 버린다.
⑤ 반으로 준 시료를 앞의 조작을 반복하여 적당한 크기까지 줄인다.

2. 배기가스 채취 방법

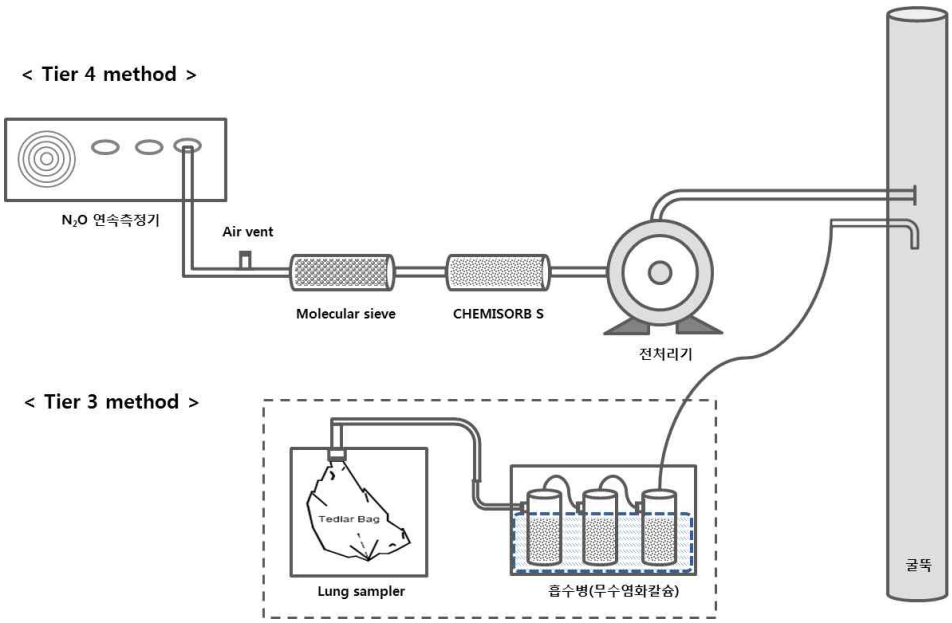
Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스는 EPA Method 18(US EPA, 2001)에 따라 채취하였다. 일반적으로 배출시설의 배기가스는 10 m/sec 이상의 속도와 100 ℃ 이상의 고온으로 배출되므로 시료채취관은 이러한 유속과 온도에 견딜 수 있는 스테인레스강 재질로 제작하여 사용하였다.

시료 채취는 <그림 3-3>에서 보는 바와 같다. Tier 3 Method에 따른 온실가스 배출량 산정을 위해서는 시료채취관을 굴뚝에 장착한 후 진공형 Lung sampler(ACEN, KOREA)와 10 L의 Tedlar bag(SKC, US)을 사용하여 시료를 채취하였다. 이때 배기가스에 포함된 수분을 제거하기 위하여 가스 포집 장치 앞에 무수염화칼슘을 담은 흡수병을 설치하여 수분을 제거하였다. 대표성 있는 시료를 채취하기 위하여 5일 동안 1시간 간격으로 총 32개의 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 차광에 따른 유실률을 최소화하기 위해 검은색 봉투에 보관한 후 분석하였다.

Tier 4 Method에 따른 온실가스 배출량 산정을 위해 시료채취관을 굴뚝에 장착한 후 연속측정기를 연결하여 배기가스를 24시간 연속으로 측정하였다. N_2O의 배출량은 연소 특성 및 조건, 기술적 요소, 그 이외에도 여러 요인에 영향을 받는다고 알려졌다. 미국의 온실가스 의무 보고 법령(Mandatory Reporting Rule, MRR)에서는 폐기물 소각가스 시료 채취를 연속으로 24시간의 시료를 확보할 수 있어야 한다고 명기하고 있다. 본 연구에서는 이러한 사항을 고려하여 24시간 연속으로 5일 동안 배기가스를 측정하였다.

배기가스 중 N_2O의 경우, 시료의 수분제거는 가장 중요한 요인으로 작용하며 이를 제거하기 위한 장치들은 필수적이다(한태희, 2005). 따라서 연속측정기 전단에 Gas Conditioner(JTC, Austria)를 연결하고 Conditioner는 내

부에 있는 냉각시스템을 통해 배기가스를 3 ℃이하로 냉각하여 수분을 제거하였다. 또한, Gas Conditioner 자체에 내장된 진공펌프를 이용하여 배기가스 유량을 조절하였다.



<그림 3-3> 온실가스 시료 채취 방법

제4절 연료 분석 방법

1. 수분 측정 방법

Wood Chip의 전수분은 ‘KS F 2199 목재의 함수율 측정방법’에 따라 105 ~ 110 ℃의 오븐(DAIHAN Scientific)에서 Wood Chip의 무게 변화가 0.01 % 이하가 될 때까지 4시간 이상 건조하였다. Wood Chip의 건조 전 무게와 건조 후 감량된 무게를 측정하여 증발된 값을 구하고 건조 후 무게로 나누어 Wood Chip의 전수분량을 산정하였다. 이때 시료의 무게는 0.0001 g까지 정량이 가능한 전자저울(Mettler Toledo-AB5204S, Switzerland)을 사용하였고, 전수분량 산정을 위한 식은 다음 식 (7)과 같다.

$$\text{전수분}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \qquad (7)$$

여기서, m_1 : Wood Chip의 건조 전 무게(g)

m_2 : Wood Chip의 건조 후 무게(g)

2. 발열량분석 방법

연료의 발열량은 단위량의 연료가 완전히 연소하는 경우 발생하는 열량으로 정의된다. 총발열량(Gross Calorific Value, GCV)과 순발열량(Net Calorific Value, NCV)으로 구분되며, 일반적으로 발열량분석기를 통해 분석되는 발열량은 총발열량으로 나타난다.

본 연구에서는 Wood Chip의 발열량을 측정하기 위해 IKA사의 자동열량분석기(IKA-C2000, Germany)를 사용하였고, 시료의 무게는 0.0001 g까지 정량할 수 있는 전자저울(Mettler Toledo-AB204S, Switzerland)을 사용하였다. 냉각수는 증류수를 사용하고, 실험 전 증류수의 온도를 20 ℃로 설정하였다. 측정된 건식 총발열량은 원소분석을 통한 수소 함량과 전수분량을 이용하여 IPCC G/L에서 사용하는 순발열량으로 환산하여 사용하였다. 환산에 사용되는 식은 다음 식 (8)과 같다[2].

$$NCV = GCV - \{6 \times (9H + W) \quad (8)$$

NCV : 순발열량(kcal/kg)
GCV : 총발열량(kcal/kg)
H : 수소 함량(%)
W : 전수분량(%)

3. 원소분석 방법

원소분석은 동적 플래시 연소 방식으로 화합물을 산화시켜 컬럼으로 분리시킨 후 TCD 검출기를 이용하여 정량해 내는 방법이다. 건식상태 시료에 포함되어 있는 탄소, 수소, 질소, 황 등의 함량을 분석하여 전체 시료에 대한 원소의 질량비로 결과 값을 표시한다. 연료의 주성분인 탄소와 탄소 다음으로 많이 함유된 수소는 온실가스 배출계수를 산정하는데 중요한 요인이 된다(이슬기, 2012; 전의찬, 2006).

2) KS E 3707 : 석탄류 및 코크스류의 발열량 측정 방법

본 연구에서는 Wood Chip의 수소 함량을 측정하기 위해 자동원소분석기(Thermo Finnigan-Flash EA 1112, USA)를 이용하였으며, 시료주입량이 1.0 ~ 2.0 ㎎으로 미량을 주입하기 때문에 0.001 ㎎까지 정량할 수 있는 정밀저울(Mettler Toledo, Switzerland)을 이용하였다. 원소분석기의 자세한 조건은 <표 3-1>에 제시하였다.

<표 3-1> 자동원소분석기의 분석 조건

Analytical Condition		Elemental Analyzer
Detector		TCD
Column		ParaQ-X, 2 m
Flow	Carrier gas (He 99.999 %)	140 ㎖/min
	O_2 (99.999 %)	240 ㎖/min
	Reference gas	100 ㎖/min
temperature	Furnace	950 ℃
	Oven	70 ℃

4. 공업분석 방법

공업분석은 건식상태 시료에 포함되어 있는 휘발분(Volatile Matter), 회분(Ash), 고정탄소(Fixed Carbon)를 정량적으로 분석하는 방법으로, 본 연구에서는 열중량분석기(TGA-701)를 사용하여 공업분석을 실시하였다. 휘발분은 940 ℃에서 고순도 질소(99.9999 %)를 주입하여 감량되는 양을 측정하였으며, 회분(Ash)과 고정탄소는 750 ℃에 고순도 산소(99.999 %)를 주입하여 감량되는 양을 측정하였다. 시료측정 시 각 항목 당 해당온도에서 3차례 측정한 후 변동 편차가 0.5 ㎎ 이하일 때 까지 분석한다(ISO 17246, 2010).

5. 연료 분석의 재현성 평가

가. 발열량분석기 재현성 평가

발열량분석에 대한 신뢰성을 확보하기 위해 일정량의 표준시료를 반복 분석하여 재현성을 평가하였다. 표준시료는 Benzoic acid(IKA, 발열량 6320 ± 9 cal/g)를 사용하였으며 5회 반복 분석한 결과는 <표 3-2>에서 보는 바와 같다. 발열량은 평균 6,324 kcal/kg, 표준편차(SD)는 5.81, 상대표준편차(RSD %)는 0.09 %로 우수한 재현성을 보였다.

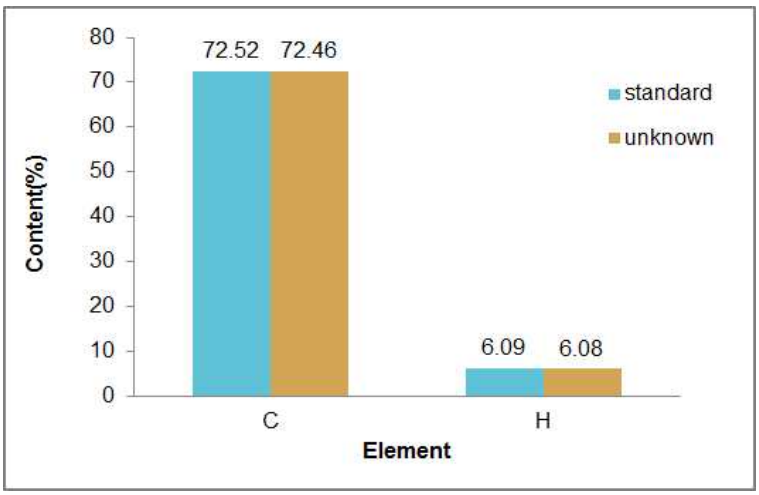
<표 3-2> 발열량분석기 재현성 평가 결과

표준시료	표준시료의 무게(g)	총발열량(kcal/kg)
1	0.5369	6,327
2	0.5356	6,330
3	0.5397	6,317
4	0.5420	6,319
5	0.5349	6,328
Mean		6,324
SD		5.81
RSD(%)		0.09

나. 원소분석기 재현성 평가

원소분석기의 재현성 평가를 위하여 표준시료 BBOT(C=72.52 %, H=6.09 %, N=6.51 %, S=7.44 %, O=7.43 %)를 사용하였다. 재현성 평가 방법은 표준시료의 원소 함량을 입력한 시료 3개와 원소 함량을 입력하지 않은 Unknown 시료 2개를 각각 분석하여 그 결과를 비교하였다.

<그림 3-4>에서 보는 바와 같이 원소 함량을 입력한 표준시료의 탄소와 수소의 함량은 각각 72.52 %, 6.09 %로 분석되었으며, 원소 함량을 입력하지 않은 Unknown 시료의 탄소와 수소의 함량은 72.46 %와 6.08 %로 거의 동일한 분석 결과를 보였다.



<그림 3-4> 원소분석기 재현성 평가 결과

다. 공업분석기 재현성 평가

공업분석의 재현성 평가는 표준시료 0.75 % Sulfur Coal PROX-X, 3 % Sulfur Coal PROX-X, 5 % Sulfur Coal PROX-X(IARM HC30075C, IARM HC 30500B, Dry Basis Analysis)를 사용하였으며, 분석 결과는 <표 3-3>에 나타내었다.

각 분석항목별 표준편차(SD)는 휘발분이 0.07 ~ 0.17 %, 회분은 0.02 ~ 0.15 %이고, 고정탄소는 0.13 ~ 0.30 %로서 우수한 재현성을 나타냈다.

<표 3-3> 공업분석기의 재현성 평가 결과

sample type		Weight (g)	Contents (%)		
			Volatile Matter	Ash	Fixed Carbon
0.75 % Sulfur coal PROX-X	1	0.954	34.37	6.79	56.58
	2	0.959	34.24	6.99	56.68
	3	0.958	34.09	7.09	56.83
	Mean		34.23	6.96	56.70
	SD		0.14	0.15	0.13
	RSD(%)		0.41	2.18	0.22
3 % Sulfur coal PROX-X	1	0.973	35.31	8.52	54.81
	2	0.996	35.61	8.55	54.49
	3	0.958	35.33	8.56	54.78
	Mean		35.42	8.54	54.69
	SD		0.17	0.02	0.18
	RSD(%)		0.47	0.25	0.33
5 % Sulfur coal PROX-X	1	0.965	30.88	20.59	46.67
	2	0.950	30.94	20.76	47.23
	3	0.959	30.80	20.58	46.73
	Mean		30.87	20.64	46.88
	SD		0.07	0.10	0.30
	RSD(%)		0.22	0.49	0.65

제5절 배기가스 농도 분석 방법

1. N_2O 분석방법

가. 가스크로마토그래피법(GC)

가스크로마토그래피법(gas chromatography, GC)은 배기가스를 채취하여 실험실에서 분석하는 비연속적 방식으로 사용하였다. N_2O 분석에 대표적으로 이용되는 검출기는 ECD(Electron Capture Detector; 전자포획검출기)이며, 본 연구에서도 GC-ECD(CP-3800, Varian, USA)를 사용하여 N_2O 농도를 분석하였다. 사용된 분석기의 분석조건은 <표 3-4>와 같다.

컬럼은 Porapak Q 80/100를 사용하였고, 운반가스 및 H_2의 유량은 각각 30 ㎖/min, Air는 300 ㎖/min로 설정하였다. 시료 주입부, 오븐, 검출기의 온도는 각각 70 ℃, 120 ℃, 320 ℃로 설정하였으며, 운반가스는 고순도 N_2(99.999 %)를 사용하였다.

<표 3-4> N_2O 분석을 위한 GC 분석조건

Analytical Condition		CP-3800
Detector		ECD
Column		porapack Q 80/100
Carrier gas		N_2(99.999 %)
Flow	N_2	20 ㎖/min
	H_2	30 ㎖/min
	Air	300 ㎖/min
Temperature	Oven	70 ℃
	Injector	120 ℃
	Detector	250 ℃

나. 광음향분광법(PAS)

Tier 4 Method에 따른 N_2O 배출량을 산정하기 위해 N_2O-4405(LSE Monitors, Netherlands)를 이용하여 Wood Chip 연소시설에서 배출되는 N_2O 농도를 연속적으로 분석하였다. 분석조건은 <표 3-5>에서 보는 바와 같이 시료 유입 유량은 80 ㎖/min으로 설정하였고, 측정 셀과 시료의 온도는 각각 35 ℃, 5 ~ 25 ℃, Scan range는 1277.847 ~ 1279.548 cm^{-1}로 설정하였다.

LSE N_2O-4405은 H_2O와 CO_2, SO_2 등 간섭물질에 영향을 받으므로 이를 제거하기 위해 Molecular sieve(SIMGMA-ALDRICH, USA) trap과 Chemisorb S(BETE, BELGIUM) trap을 시료 주입부 전단에 연결하여 간섭물질에 의한 영향을 최소화하였다.

<표 3-5> N_2O의 연속 측정을 위한 PAS의 분석조건

Analytical Condition	LSE N_2O-4405 Analyser
sample flow rate	80 ㎖/min
sample temperature	5 ~ 25 ℃
pumpspeed	42 %
Tqcl cycle scan	21 ~ 25 ℃
Current through QCL	0.65A
temperature measurement cell	35 ℃
Scan range	1277.847 ~ 1279.548 cm^{-1}

2. 정도관리(QA/QC)

본 연구에서는 표준가스를 이용한 N_2O 분석기기 정도관리를 위해 서로 다른 농도범위의 표준가스 1, 3, 5, 10 ppm(RIGAS, KOREA)은 표준가스 Cylinder에서 10 L 용량의 Tedlar bag(SKC, US)으로 이송하였다. 이때 사용된 Tedlar bag은 내부에 남아있는 미량의 성분들이 표준가스 분석에 미치는 영향을 최소화하기 위해 고순도 질소(99.999 %)를 이용하여 3회 이상 세척하였다. 4개의 표준가스를 각각 5회 이상 반복 분석하고 검량선(Calibration Curve)을 작성하여 직선성(Linearity)을 확인하였다. 또한 동일한 농도의 표준가스를 10회 반복 분석함으로써 반복성(Repeatability)을 평가하였다.

검출한계(Detection limit, DL)를 구하는 방법은 시각적 평가에 근거하는 방법, 신호(signal) 대 잡음(noise)에 근거하는 방법, 반응의 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법 등이 있다. 본 연구에서는 반응의 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법을 적용하였다. 반응의 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법은 아래의 식 (9)와 같이 반응의 표준편차를 검량선의 기울기로 나눈 값에 3.3을 곱하여 산출한다(국립환경과학원, 2011). 이때 반응의 표준편차는 표준가스 1 ppm을 5회 반복 분석하여 측정된 값의 표준편차를 사용하였으며, 검량선의 기울기 값을 적용하여 검출한계를 확인하였다.

$$DL = 3.3 \times \partial / S \qquad (9)$$

∂ : 반응의 표준편차

S : 검량선의 기울기

PAS는 연속 측정이 가능하다는 이점을 고려하여, N_2O 표준가스(1, 5, 10 ppm) 농도변화에 따른 증가 응답시간과 감소 응답시간으로 각각 구분하여 분석하였다. 증가 응답시간은 저농도에서 고농도로 변화시킨 시점부터 분석기기가 목표농도의 95 %에 도달하는 시점까지의 시간을 기준으로 하였고, 감소 응답시간은 고농도에서 저농도로 N_2O 농도를 변화시킨 시점부터 측정기기가 목표농도의 5 %에 도달한 시점까지 시간을 기준으로 하였다(사재환 외, 2008). 또한 같은 시료를 중복 측정함으로써 그 결과치 간의 일치성을 판단하여 정밀도를 확인하였다. 정밀도는 측정값의 평균에 대한 표준편차의 분율 형식으로 제시하거나 상대표준편차로 표현하기도 한다(백성옥 외, 2003).

제6절 배기가스의 N_2O 농도와 영향변수의 상관분석

N_2O 농도의 배출 특성을 파악하고자 배기가스의 N_2O 농도와 대응되는 대기오염물질 중 O_2 및 CO 농도와 로내온도 등의 상관분석을 실시하였다.

상관분석(Correlation analysis)이란 두 변수 간의 관계를 규명하고자 할 때 이용되는 분석기법으로 변수간의 관련성을 설명하고 유의성을 검증하기 위해 사용되는 방법이다. 상관분석에 사용되는 변수는 독립변수(Dependent Variable)와 종속변수(Independent variable)로 구분할 수 있다. 어떠한 효과를 관찰하기 위해서 측정되거나 조작되는 변수를 독립변수라 하고, 이러한 독립변수의 값에 의해 영향을 받는 변수를 종속변수라 한다(성태제, 2011).

상관분석에서 두 개의 변수 X와 Y가 있다고 할 때 이들 간에 서로 상관관계가 있는지를 나타내는 수치를 상관계수(Correlation coefficient)라고 정의한다. 상관계수의 종류로는 Pearson 상관계수, Spearman 서열상관관계, Kendall의 tau, Point biserial 등이 있으며, 본 연구에서는 Pearson 상관계수를 사용하여 분석하였다.

Pearson 상관계수란 두 변수의 등간 또는 비율척도로 측정된 경우의 상관관계 크기를 나타내는 값으로서, 변수들이 정규분포를 따른다는 가정하에 적용하는 상관계수이다. Pearson 상관계수는 r로 표기하며, 상관계수 값의 범위는 -1부터 +1까지이다. 계수의 부호는 관계의 방향을 나타내고, 값은 관계의 강도를 나타낸다. 즉 +1 또는 -1에 가까울수록 상관관계가 있다고 말할 수 있다. 상관계수(r)의 상관관계 강도를 <표 3-6>에 나타내었다.

본 연구에서는 두 변수 간의 관련성을 분석하기 위해 먼저 산포도(Scatter plots)를 그려서 상관관계의 유무를 파악하였다. 로내온도와 CO 농도, 연료투입량, 송풍량 등을 독립변수로 정한 다음 Pearson 상관계수를 도출하여 N_2O 농도와 상관관계를 분석하였다. 종속변수는 본 연구에서 연속적으로 실

측한 N_2O 농도를 적용하였고, 독립변수는 대상시설에서 제공받은 TMS data를 적용하여 상관분석을 실시하였다. 이때 변수들은 1시간 평균 자료를 사용하였다.

<표 3-6> 상관계수 값과 상관관계 정도[1] (홍기협, 2010)

상관계수의 값	상관관계 강도
-1.0 ~ -0.7	강한 음적 상관관계
-0.3 ~ -0.7	뚜렷한 음적 상관관계
-0.1 ~ -0.3	약한 음적 상관관계
-0.1 ~ +0.1	거의 무시될 수 있는 상관관계
+0.1 ~ +0.3	약한 양적 상관관계
+0.3 ~ +0.7	뚜렷한 양적 상관관계
+0.7 ~ +1.0	강한 양적 상관관계

1) 김석우, <기초통계학>, 2007, p.96~97

제7절 온실가스 배출량 산정 방법

CO_2는 연료 특성에 따라 배출량이 달라지기 때문에 연료 분석을 통해 배출량을 산정하게 된다. 그러나 N_2O는 연소 방법 및 적용기술 등 연소 조건에 따라 배출량이 영향을 받으므로 단순히 연료 분석을 바탕으로 산정한 배출량을 대푯값으로 사용하기는 어렵다(IPCC, 2006). 따라서 실측을 통해 연소 특성을 반영한 배출계수를 개발하고 이를 이용하여 배출량을 산정해야 한다.

1. Tier 3 Method에 따른 배출계수 및 배출량 산정 방법

Wood Chip의 발열량 및 원소분석 결과와 Wood Chip 연소시설의 배기가스 농도 분석 결과를 이용하여 사업장고유배출계수를 개발하고(Tier 3), 그 배출계수를 이용하여 배출량을 산정하였다. N_2O 배출계수 산정 방법은 <표 3-7>에 제시하였으며, 다음과 같은 4단계를 거쳐 최종적으로 배출량을 산정하게 된다.

1단계는 Wood Chip의 전수분량과 원소분석을 통해 분석된 탄소(C)와 수소(H) 함량을 조사한다. 2단계에서는 연료의 총발열량을 측정하고 1단계에서 분석한 수소 함량 및 전수분량을 이용하여 건식 총발열량을 인수식 순발열량으로 전환한다. 또한 대상시설의 연료 소비량을 조사한다. 3단계에서는 Wood Chip 연소시설의 배기가스를 채취하여 N_2O 농도를 분석하고 TMS data를 이용하여 굴뚝에서 배출되는 배기가스의 건식 유량 값을 조사한다. 4단계에서는 N_2O의 배출량을 산정하고, 연료 소비량을 이용하여 배출계수를 산정하게 된다. 이때 산정된 배출계수와 2단계에서 조사한 연료 소비량 가중평균값을 사용하여 N_2O의 일 배출량을 산정한다.

<표 3-7> N_2O 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	①	②	③	④
Unit	%	%	%	%
Calculation			②×((100-④)/100)	

Step 2				
Item	Gross heating value (dry basis)	Net heating value (as received basis)	Fuel consumption rate	Heating output
sub-Item	A	B	C	D
Unit	kcal/kg	TJ/ton	ton/hr	TJ/hr
Calculation		(A-{6×(9×③+④)} ×4.1868×10^{-6}		B×C

Step 3			
Item	Volume concentration	Mass concentration	Flow rate
sub-Item	E	F	G
Unit	ppm	mg/m^3	m^3/hr
Calculation		E×(44/22.4)	

Step 4		
Item	N_2O emission	N_2O emission factor
sub-Item	H	I
Unit	g/hr	g/TJ
Calculation	F×G/10^3	H/D

2. Tier 4 Method에 따른 배출량 산정 방법

연속 측정을 따른 온실가스 배출량 산정 방법은 CO_2의 경우만 적용되고 있으나, 본 연구에서는 온실가스·에너지 목표관리제에서 제시하고 있는 연속 측정에 따른 배출량 산정식을 이용하여 N_2O 배출량을 산정하였다. 먼저 Wood Chip 연소시설의 굴뚝에서 배출되는 배기가스의 N_2O 농도를 연속으로 측정하고 TMS data를 이용하여 배기가스의 건식 유량 값을 조사한다. 아래 식 (10)에 의해 실시간 배출량을 산정한다.

$$E_{N_2O} = K \times N_{N_2O_d} \times Q_{sd} \times 10^{-3} \qquad (10)$$

E_{N_2O} : N_2O 배출량(g N_2O/day)

N_2O_d : N_2O의 30분 평균농도(ppm, 건연소가스 기준)

Q_{sd} : 30분 적산 유량(Sm^3) (건연소가스 기준)

K : 변환계수 (44/22.4 (kg/m^3))

제4장 연구 결과

제1절 연료 분석 결과

1. 발열량분석 결과

본 연구에서는 5일 동안(8월 20~21일, 9월 16~18일) 채취한 Wood Chip의 총발열량을 발열량분석기를 이용하여 분석하였다. 총 32개의 시료를 각각 3회 반복 분석하였으며 그 결과는 <표 4-1>에 제시하였다.

Wood Chip의 건식 총발열량은 3,982 ~ 4,075 kcal/kg의 범위로 분석되었으며, 평균은 4,030 kcal/kg, 표준편차는 43.78, 상대표준편차는 1.09 %로 나타났다. 분석된 건식 총발열량을 IPCC G/L에서 사용하는 순발열량으로 환산한 결과, 인수식 순발열량은 3,505 ~ 3,589 kcal/kg의 범위로 분석되었고, 평균은 3,538 kcal/kg, 표준편차는 36.90, 상대표준편차는 1.04 %로 나타났다.

<표 4-1> Wood Chip 시료의 발열량분석 결과

단위 : kcal/kg

측정 일자	건식 총발열량	인수식 순발열량
1차 (8월 20일), n=6	4,067 (±97)	3,564 (±97)
2차 (8월 21일), n=4	3,987 (±170)	3,505 (±183)
3차 (9월 16일), n=9	4,041 (±49)	3,507 (±66)
4차 (9월 17일), n=9	4,075 (±99)	3,589 (±131)
5차 (9월 18일), n=4	3,982 (±62)	3,527 (±98)
Mean	4,030	3,538
SD	43.78	36.90
RSD(%)	1.09	1.04

본 연구에서 산정된 Wood Chip의 인수식 순발열량과 2006 IPCC G/L에서 제시하고 있는 Wood · Wood Waste의 인수식 순발열량 및 선행연구의 인수식 순발열량을 비교하여 <표 4-2>에 나타냈다.

그 결과 본 연구에서 산정한 인수식 순발열량은 3,538 kcal/kg으로 2006 IPCC G/L에서 제시한 인수식 순발열량(3,726 kcal/kg)보다 188 kcal/kg 낮았고, 이원준(2011)의 인수식 순발열량(3,463 kcal/kg) 보다 75 kcal/kg 높게 산정되었다. 이러한 인수식 순발열량의 차이는 국가별 나무의 종류가 다르기 때문인 것으로 판단된다.

<표 4-2> Wood Chip의 인수식 순발열량 비교

단위 : kcal/kg

구분		인수식 순발열량	하한	상한
2006 IPCC G/L	Wood · wood Waste	3,726	1,889	7,404
이원준(2011)	Wood Chip Fuel	3,463	-	-
본 연구	Wood Chip	3,538	-	-

2. 원소분석 결과

Wood Chip의 총발열량을 순발열량으로 환산하기 위해서는 Wood Chip의 수소 함량이 필요하다. 이에 따라 Wood Chip의 원소분석을 통해 탄소와 수소, 질소 함량을 측정하였다. 시료는 각각 3회 반복 분석하였으며, 그 결과는 <표 4-3>와 같다.

Wood Chip의 건식 탄소 함량은 42.57 ~ 45.67 %의 범위로 분석되었으며, 탄소 함량의 평균은 44 %, 표준편차는 1.24, 상대표준편차는 2.83 %로 나타났다. 건식 수소 함량은 5.57 ~ 5.94 %로 분석되었고, 평균은 5.68 %, 표준편차는 0.15, 상대표준편차는 2.59 %로 나타났다. 건식 질소 함량은 2.94 ~ 3.50 %로 분석되었고, 평균은 3.24 %, 표준편차는 0.20, 상대표준편차는 6.30 %로 나타났다.

이러한 결과는 국립환경과학원 보고서(2007)에서 폐목재를 건조기준으로 분석한 결과(탄소 함량은 44 ~ 46 %, 수소 함량은 5 ~ 7 %)와 비교하였을 때 유사한 결과를 보이는 것으로 나타났다.

<표 4-3> Wood Chip 시료의 원소분석 결과

단위 : %

측정 일자	탄소(C)	수소(H)	질소(N)
1차 (8월 20일), n=6	44.23 (±1.27)	5.62 (±0.23)	3.32 (±0.83)
2차 (8월 21일), n=4	43.00 (±0.53)	5.62 (±0.09)	3.19 (±0.50)
3차 (9월 16일), n=9	44.55 (±0.75)	5.67 (±0.14)	3.27 (±0.56)
4차 (9월 17일), n=9	45.67 (±1.04)	5.94 (±0.15)	3.50 (±0.25)
5차 (9월 18일), n=4	42.57 (±1.63)	5.57 (±0.23)	2.94 (±0.35)
Mean	44.00	5.68	3.24
SD	1.24	0.15	0.20
RSD(%)	2.83	2.59	6.30

3. 공업분석 결과

Wood Chip의 휘발분, 회분, 고정탄소 함량을 측정하기 위해 시료를 각각 3회 반복 분석 하였으며, 그 결과는 <표 4-4>에서 보는 바와 같다.

Wood Chip의 휘발분 함량은 평균 72.42 %이며, 표준편차는 0.70, 상대표준편차는 1 %로 분석되었다. 회분 함량은 평균 5.02 %이며, 표준편차는 0.40, 상대표준편차는 7.89 %로 다소 높게 분석되었고, Wood Chip의 고정탄소 함량은 평균 18.16 %이며, 표준편차는 0.41, 상대표준편차는 2.26 %로 나타났다.

<표 4-4> Wood Chip 시료의 공업분석 결과

단위 : %

측정 일자	휘발분	회분	고정탄소
1차 (8월 20일), n=6	72.01 (±1.18)	5.19 (±0.56)	18.52 (±1.60)
2차 (8월 21일), n=4	72.48 (±0.93)	4.38 (±0.25)	17.89 (±1.21)
3차 (9월 16일), n=9	72.82 (±1.41)	4.91 (±0.91)	17.75 (±0.84)
4차 (9월 17일), n=9	73.31 (±1.89)	5.22 (±1.30)	18.68 (±0.67)
5차 (9월 18일), n=4	71.50 (±0.54)	5.39 (±1.64)	17.98 (±1.09)
Mean	72.42	5.02	18.16
SD	0.70	0.40	0.41
RSD(%)	1.00	7.89	2.26

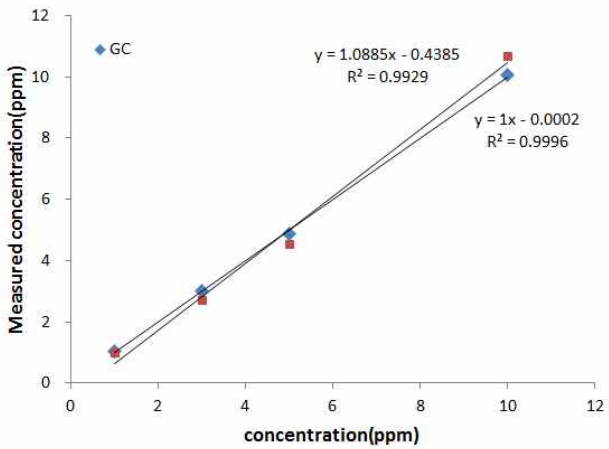
제2절 배기가스 농도 분석 결과

1. GC와 PAS의 정도관리(QA/QC) 결과

가. 직선성 평가

본 연구에서는 표준가스를 이용한 GC와 PAS의 정도관리를 위해 서로 다른 농도범위의 표준가스 1, 3, 5, 10 ppm(RIGAS, KOREA)을 표준가스 Cylinder에서 10 L 용량의 Tedlar bag(SKC, US)으로 이송하였다. 이때 사용된 Tedlar bag은 내부에 남아있는 미량의 성분들이 표준가스 분석에 미치는 영향을 최소화하기 위해 고순도 질소(99.999 %)를 이용하여 3회 이상 세척하였다. 4개의 표준가스를 각각 5회 이상 반복 분석하고 검량선(Calibration Curve)을 작성하여 직선성(Linearity)을 확인하였다.

그 결과, <그림 4-1>에서 보는 바와 같이 PAS와 GC 모두 R^2=0.99 이상의 직선성을 확인할 수 있었다.



<그림 4-1> PAS와 GC의 직선성 평가

나. 반복성 평가

반복성(Repeatability) 평가는 동일한 농도(10 ppm)의 표준가스를 10회 반복 분석하여 실시하였다. PAS를 이용하여 N_2O 농도를 측정한 평균값은 10.46 ppm으로 표준편차는 0.12, 상대표준편차는 1.12 %를 보였다. GC의 경우 평균값은 10.00 ppm이며 표준편차 0.02, 상대표준편차 0.23 %로 나타났다. 동일한 농도의 표준가스를 분석한 결과, PAS의 평균 농도는 10.46 ppm으로 GC의 평균 농도 10 ppm보다 0.46 ppm 높게 측정되었으며, 거의 동일한 분석 결과를 보였다.

PAS의 상대표준편차가 GC의 상대표준편차보다 다소 높은 수준이지만, PAS의 결과는 선행연구(M.GOMES DA SILVA, 2006)의 반복성 결과인 1 %와 유사하게 나타났고, 두 방법 모두 ISO 1564에서 제시한 재현성 3.0 %보다 낮게 측정되어 우수한 반복성을 보였다.

<표 4-5> 반복성 분석 결과

단위 : ppm

분석 횟수	광음향분광법(PAS)	가스크로마토그래피법(GC)
1	10.25	10.03
2	10.33	10.01
3	10.37	10.01
4	10.52	9.98
5	10.53	9.99
6	10.43	10.01
7	10.53	10.04
8	10.58	10.00
9	10.62	10.00
10	10.47	9.96
Mean	10.46	10.00
SD	0.12	0.02
RSD(%)	1.12	0.23

다. 검출한계 평가

검출한계(Detection limit, DL) 평가는 반응의 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법을 적용하였다. 1 ppm을 5회 반복 분석하여 측정된 값의 표준편차는 PAS가 0.008, GC는 0.023으로 나타났고, 기울기 값은 <그림 4-1>에서 보는 바와 같이 PAS는 1.0885, GC는 1.0007 이다. 이를 적용하여 검출한계를 산출한 결과, PAS는 0.025 ppm, GC는 0.074 ppm으로 검출한계 값이 결정되었다. 선행연구(Trevor D.Rapson, 2014)에서 PAS와 GC의 검출한계는 각각 0.007, 0.030 ppm으로 본 연구의 검출한계가 높게 산정되었는데, 이러한 검출한계의 차이는 측정기기 및 가스의 종류에 따라 발생할 수 있는 미미한 차이인 것으로 판단된다.

<표 4-6> 검출한계 평가

단위 : ppm

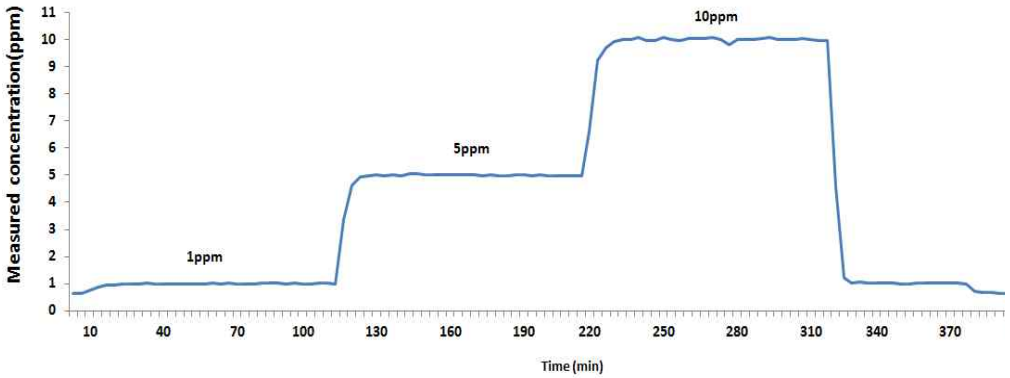
Method	Measured Concentration					Mean	SD	DL
	1	2	3	4	5			
PAS	0.989	0.977	0.986	0.996	0.997	0.989	0.008	0.025
GC	1.025	1.034	1.070	1.041	1.009	1.036	0.023	0.074

라. PAS의 응답시간

PAS는 연속적으로 측정하는 방법이므로, 현장측정 시 변화하는 N_2O 농도에 대하여 민감하게 반응해야 한다. 따라서 표준가스(1, 5, 10 ppm) 농도변화에 따른 증가 응답시간과 감소 응답시간으로 각각 구분하여 분석하였다. PAS의 최초 응답시간은 3분 26초를 보이지만, 표준가스를 1 → 5 → 10 ppm 순으로 증가시켜 각각의 농도 변화에 따른 증가 응답시간을 알아본

결과, 주입한 농도가 목표농도 95 %까지 도달하여 안정화되기까지의 응답시간은 6분 52초로 확인되었다. 또한, 10 → 1 ppm으로 감소시켜 목표농도 5 %에 도달한 시점까지 시간도 6분 52초를 보여, 저농도에서 고농도로 변화시킨 증가 응답시간과 고농도에서 저농도로 변화시킨 감소 응답시간이 7분 이내로 동일한 응답시간을 보이는 것으로 확인되었다.

이는 실시간 측정이 가능한 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)이나 50초의 응답시간을 보이는 Amperometric 보다는 다소 긴 응답시간을 보이지만(Trevor D. Rapson, 2014), 대기오염공정시험에서 제시한 연속 측정 기준(최대 5분 이하)에는 만족하는 시간이기 때문에 연속 측정이 가능하다고 볼 수 있다. 따라서 PAS는 전체적인 농도변화 추이를 분석하기에 용이하므로 온실가스 배출 농도의 편차가 큰 폐기물 소각시설 등에서 연속 측정하기에 적합할 것으로 판단된다.



<그림 4-2> N_2O 농도변화에 따른 PAS의 응답시간

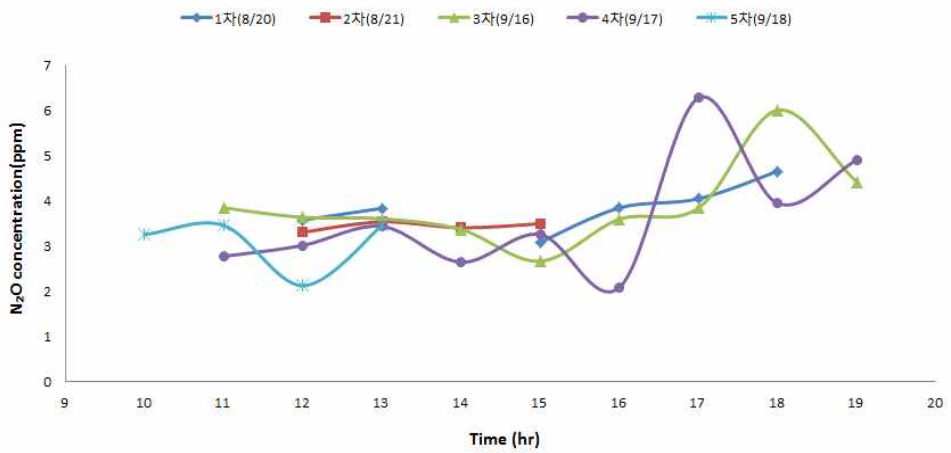
2. 배기가스의 N_2O 농도 분석

가. GC에 의한 N_2O 농도 분석(Tier 3)

Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스의 N_2O 농도를 측정하기 위하여, Lung Sampler를 이용하여 간헐적인 시료 채취를 실시하였다. 1시간 간격으로 5분 동안 배기가스를 채취하였고, 채취된 배기가스는 실험실에서 GC-ECD를 이용하여 분석하였다. N_2O 농도는 각각 5회 분석한 평균값을 사용하였으며, 그 결과는 <그림 4-3>에 나타냈다.

N_2O 농도는 평균적으로 3 ~ 4 ppm 수준인 것으로 분석되었으나, 3차 실험(9/16)에서 분석된 N_2O 농도는 2.67 ~ 6.01 ppm, 4차 실험(9/17)에서는 2.09 ~ 6.28 ppm의 범위로 다소 높은 농도 편차를 보이고 있다.

<표 4-7>은 채취된 배기가스의 N_2O 농도를 하루 평균(3.08 ~ 3.89 ppm)으로 나타낸 표이다. 측정기간 동안의 N_2O의 평균 농도는 3.57 ppm으로 나타났으며, 표준편차는 0.33, 상대표준편차는 9.27 %로 분석되었다.



<그림 4-3> GC 분석한 N_2O 농도

<표 4-7> GC-ECD를 이용한 배기가스의 N_2O 농도 분석 결과

단위 : ppm

측정 일자	농도
1차 (8월 20일), n=6	3.85 (± 0.52)
2차 (8월 21일), n=4	3.44 (± 0.10)
3차 (9월 16일), n=9	3.89 (± 0.92)
4차 (9월 17일), n=9	3.60 (± 1.29)
5차 (9월 18일), n=4	3.08 (± 0.64)
Mean	3.57
SD	0.33
RSD(%)	9.27

나. PAS를 이용한 N_2O 연속 측정(Tier 4)

5일 동안 연속 측정한 Wood Chip 연소시설의 N_2O 농도는 다음 <표 4-8>과 <그림 4-4>, <그림 4-5>에서 보는 바와 같다.

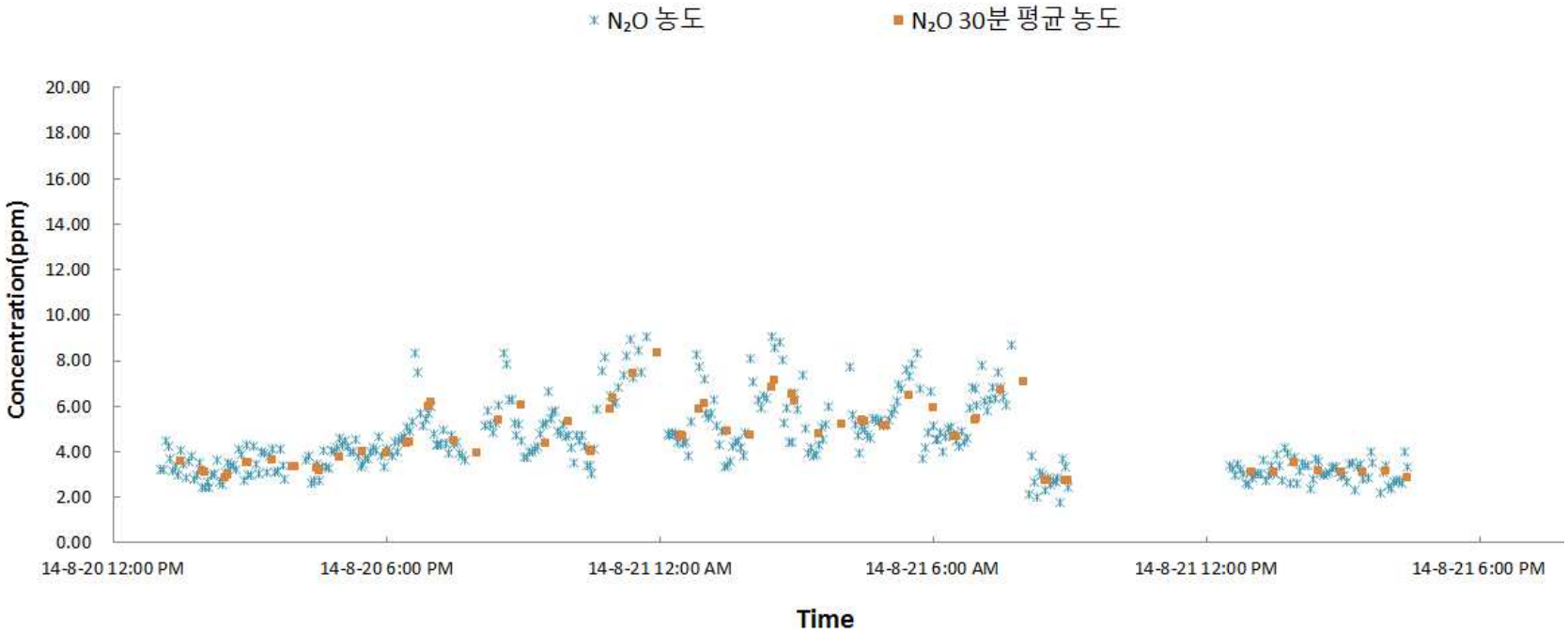
N_2O 농도는 1.44 ~ 15.46 ppm의 범위로 측정되었으며 평균 4.45 ppm으로 나타났다. 연속 측정한 N_2O 농도는 밤과 새벽 시간에 농도가 높게 나타나는 경향을 보이며, 4차(9/17, 22:35) 실험에서 14.17 ppm, 5차(9/18, 04:20) 실험에서 최대 15.46 ppm으로 N_2O 농도가 높게 측정되었다.

보통 낮 시간(9시~18시)에 로내온도는 평균 900 ℃이상으로 운전되고 그때 배출되는 CO 농도는 평균 3 ppm 이하로 배출되는데, N_2O 농도가 최대로 증가된 시점의 로내온도는 750 ℃까지 감소하고 CO 농도는 10 ppm까지 증가된 것을 알 수 있었다. 이는 투입된 Wood Chip이 연소할 때 O_2가 부족하거나 온도가 낮아지면서 불완전 연소로 인해 N_2O 농도는 높게 측정된 것으로 판단된다.

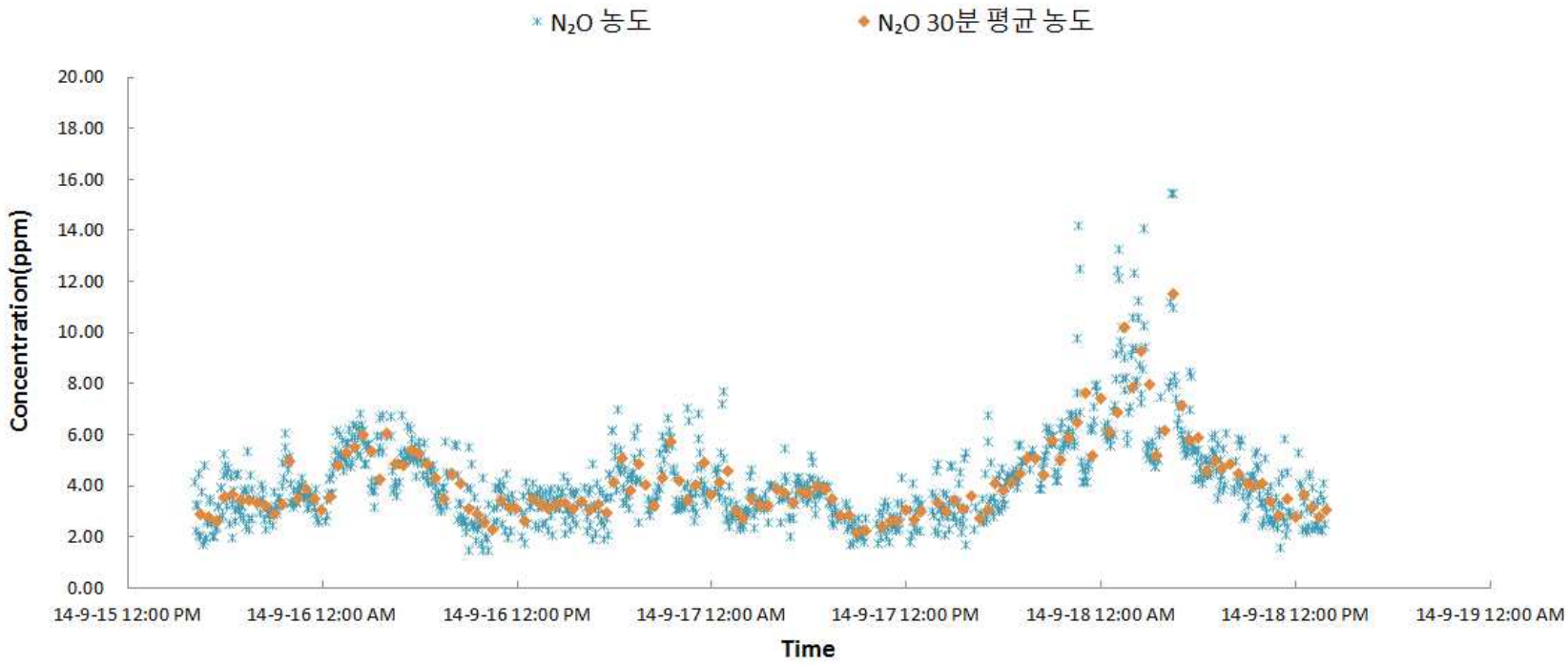
<표 4-8> 연속 측정을 통한 N_2O 농도 분석 결과

단위 : ppm

측정 일자	Mean	Max.	Min.
1차 (8월 20일)	4.44	9.05	2.41
2차 (8월 21일)	4.53	9.06	1.75
3차 (9월 16일)	4.04	7.04	1.44
4차 (9월 17일)	3.85	14.17	1.68
5차 (9월 18일)	5.41	15.46	1.58



<그림 4-4> N_2O 농도 측정 결과(8월 20일 ~ 21일)



<그림 4-5> N_2O 농도 측정 결과(9월 15일 ~ 18일)

다. GC와 PAS를 이용한 배기가스의 N_2O 농도 비교

Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스의 N_2O 농도는 GC와 PAS를 이용하여 동시간대에 측정한 농도를 비교하였다. 그 결과 <표 4-9>에서 보는 바와 같이 GC 분석한 N_2O 농도는 평균 3.64 ppm, PAS로 분석한 N_2O 농도는 평균 3.58 ppm으로 GC와 PAS는 거의 동일한 분석 결과를 보였다.

GC와 PAS의 농도차는 5차(9/18) 실험의 13시를 제외한 대부분이 10 % 미만의 농도차를 보이며, 거의 동일한 N_2O 농도가 분석된 것을 확인할 수 있다. 평균적으로 3.28 %의 농도차를 보였다.

<표 4-9> GC와 PAS를 이용한 배기가스의 N_2O 농도 비교

단위 : ppm

측정 일자		N_2O 농도(GC)	N_2O 농도(PAS)	농도차(%)
1차 (8월 20일)	12시	3.58	3.63	1.40
	13시	3.84	3.57	7.03
	14시	3.09	3.06	0.97
	15시	3.85	3.78	1.82
	16시	-	-	-
	17시	4.05	3.88	4.20
	18시	4.66	4.59	1.50
2차 (8월 21일)	12시	3.31	3.40	2.72
	13시	3.54	3.35	5.37
	14시	3.41	3.12	8.50
	15시	3.50	3.45	1.43
3차 (9월 16일)	11시	3.85	3.81	1.04
	12시	3.64	3.28	9.89
	13시	3.61	3.56	1.39
	14시	3.37	3.34	0.89
	15시	2.67	2.86	7.12
	16시	3.60	3.62	0.56
	17시	3.85	3.82	0.78
	18시	6.01	5.53	7.99
	19시	4.42	4.30	2.71

<표 4-9 계속> GC와 PAS를 이용한 배기가스의 N_2O 농도 비교

단위 : ppm

측정 일자		N_2O 농도(GC)	N_2O 농도(PAS)	농도차(%)
4차 (9월 17일)	11시	2.78	2.76	0.72
	12시	3.02	3.10	2.65
	13시	3.44	3.33	3.20
	14시	2.65	2.85	7.55
	15시	3.26	3.32	1.84
	16시	2.09	2.07	0.96
	17시	6.28	6.23	0.80
	18시	3.95	3.94	0.25
	19시	4.91	4.96	1.02
5차 (9월 18일)	10시	3.26	3.21	1.53
	11시	3.46	3.39	2.02
	12시	2.13	2.23	4.69
	13시	3.46	3.10	10.40
Mean		3.64	3.58	3.28

제3절 배기가스의 N_2O 농도와 영향변수의 상관분석 결과

Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스의 N_2O 농도 배출 특성을 파악하고자 N_2O 농도와 CO 농도, 로내온도, 연료 투입량, 송풍량 등의 상관분석을 실시하였다. 상관분석은 통계 프로그램 SPSS(Ver. 21)의 Pearson 상관계수를 이용하여 상관분석을 실시하였다.

<표 4-10> 및 <그림 4-6>에서 Pearson 상관계수를 도출하여 파악한 N_2O 농도에 가장 영향을 미치는 요인은 로내온도, 연료 투입량, CO 농도 순으로 나타났다. 로내온도는 N_2O 농도와 반비례하는 경향을 보이고 있으며 이때 상관계수는 강한 음의 선형관계인 -0.86로 나타났다. 즉 N_2O 농도가 낮을수록 로내온도가 높음을 의미한다. 이러한 결과는 950 ℃ 이상의 온도에서는 N_2O의 생성이 억제되는 것으로 선행연구를 통해 알려진바 있다(에너지관리공단, 2008; K.SVOBODA et al, 2005).

CO 농도와 N_2O 농도는 비례하는 경향을 보이는데, 이때 상관계수는 0.60으로 뚜렷한 양의 선형관계를 나타냈다. CO는 불완전연소의 생성물로서 공기 공급이 불충분하거나 연소온도가 낮을 경우 농도가 증가하게 되는데 이때 N_2O 농도도 함께 증가하게 된다.

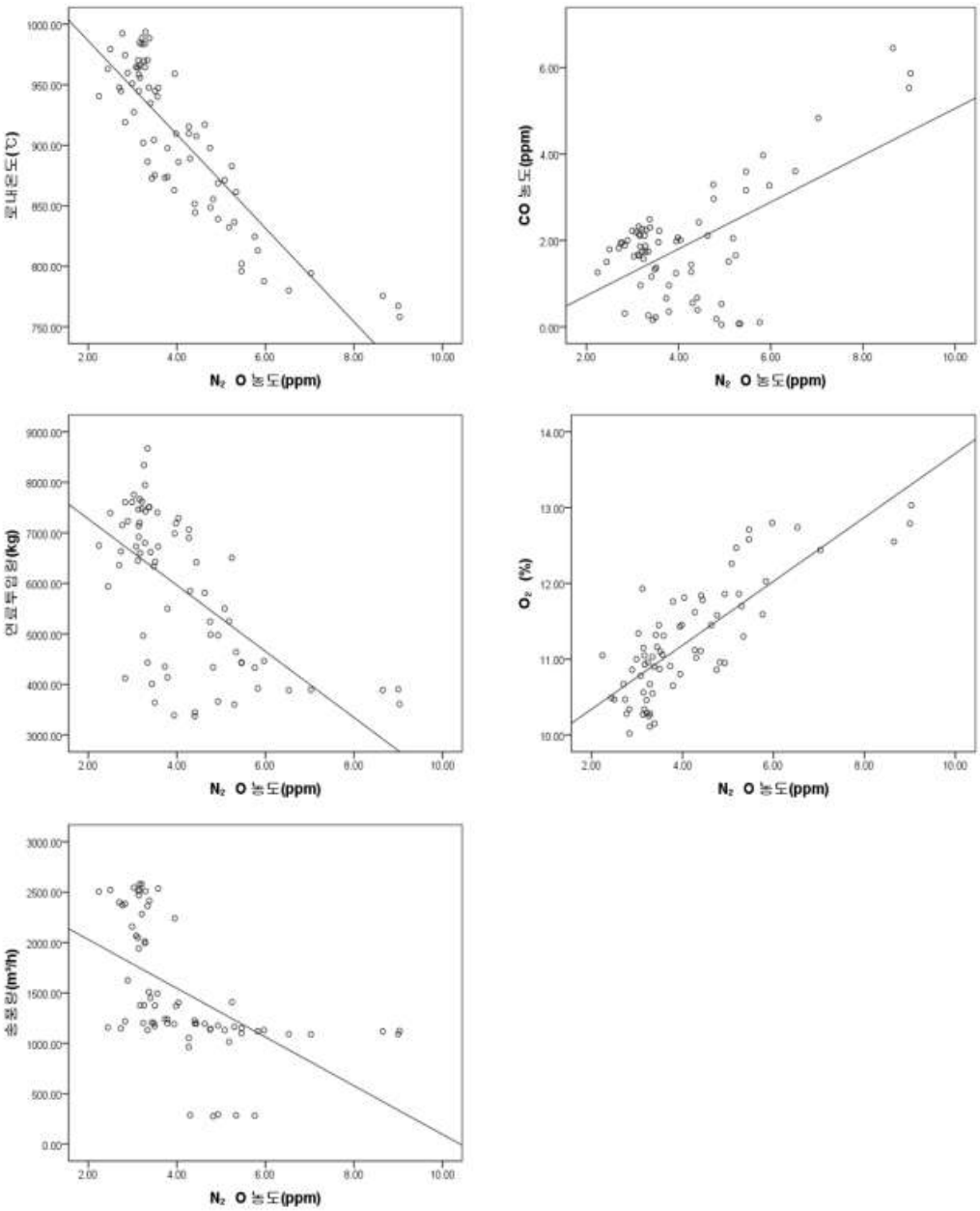
연료 투입량과 송풍량은 N_2O 농도와 반비례하는 경향을 보이고 있으며, 상관계수는 각각 -0.62, -0.54로 뚜렷한 음의 선형관계를 나타냈다. 즉 연료 투입량과 송풍량이 증가할수록 N_2O 농도는 감소하는 것을 의미한다.

선행연구 결과에 의하면 N_2O 농도에 영향을 미치는 요인은 온도, 과잉공기량, 연료 종류 등이라고 보고되고 있고(Wojtowicz, 1993; Peter et al., 1993; Bernhard Bonn et al., 1995; 백진영, 2003), 본 연구 결과에서 유사한 결과를 보였다.

<표 4-10> N_2O 농도와 영향변수의 상관분석

		N_2O 농도	O_2 농도	CO 농도	로내온도	연료 투입량	송풍량
N_2O 농도	상관계수	1					
	유의확률(양측)						
	N	71					
O_2	상관계수	0.80**	1				
	유의확률(양측)	.000					
	N	71	71				
CO 농도	상관계수	0.60**	0.46**	1			
	유의확률(양측)	.000	.000				
	N	71	71	71			
로내 온도	상관계수	-0.86**	-0.85**	-0.32**	1		
	유의확률(양측)	.000	.000	.006			
	N	71	71	71	71		
연료 투입량	상관계수	-0.62**	-0.57**	-0.03	0.85**	1	
	유의확률(양측)	.000	.000	.807	.000		
	N	71	71	71	71	71	
송풍량	상관계수	-0.54**	-0.47**	0.13	0.71**	0.68**	1
	유의확률(양측)	.000	.000	.277	.000	.000	
	N	71	71	71	71	71	71

**. 상관계수는 0.01 수준(양쪽)에서 유의합니다.



<그림 4-6> 주요 요인에 대한 N_2O 농도의 산포도

제4절 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출량 산정 결과

1. Tier 3 배출량 산정 결과

가. 사업장고유배출계수 개발

본 연구에서는 Wood Chip의 발열량 및 원소분석 결과와 GC에 의한 배기가스의 N_2O 농도를 이용하여 사업장고유배출계수를 산정하였다. <표 3-7>의 절차에 따라 산정한 N_2O의 배출계수는 <표 4-11>에 나타냈다.

일 평균 배출계수는 0.30 ~ 0.38 kg/TJ로 산정되었으며, 측정기간 동안 배출계수는 0.35(±0.03) kg/TJ로 산정되었다.

<표 4-11> 사업장고유배출계수 산정 결과

단위 : kg N_2O/TJ

측정 일자	N_2O 배출계수
1차 (8월 20일)	0.37
2차 (8월 21일)	0.37
3차 (9월 16일)	0.38
4차 (9월 17일)	0.35
5차 (9월 18일)	0.30
가중평균[1)]	0.35 (±0.03)

1) 측정기간 동안의 연료 소비량 기준 가중평균

본 연구에서 산정된 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출계수를 2006 IPCC G/L 및 Swedish EPA 등에서 제시하고 있는 N_2O 기본배출계수 비교하여 <표 4-12>에 나타냈다.

본 연구에서 산정된 N_2O 배출계수는 0.35 kg/TJ로서 2006 IPCC G/L에서 제시하고 있는 Wood·Wood Waste의 N_2O 기본배출계수 4 kg/TJ보다 약 3.65 kg/TJ 낮게 산정되었다. 또한 스웨덴 환경보호국에서 제시하고 있는 Wood Waste의 N_2O 배출계수 5 kg/TJ보다 4.65 kg/TJ, JPA에서 제시하고 있는 N_2O 배출계수 3.1 kg/TJ보다 2.75 kg/TJ 낮게 산정되었다.

2006 IPCC G/L에서는 key category별로 세계 평균값인 기본배출계수를 제시하고 있지만 다양한 연소기술이나 공정 등 국내 실정이 반영된 온실가스 배출계수와는 큰 차이가 있을 수 있다고 알려져 있다(에너지관리공단, 2013; 이슬기, 2012). 또한 국가별 나무의 종류에 따른 발열량이 차이를 보이고 있다(Baker et al., 2012; Telmo et al., 2011). 따라서 목질계 바이오매스의 국가고유배출계수 산정 시 국가별로 차이가 있는 것으로 사료된다.

<표 4-12> N_2O 배출계수 비교(NCASI[3], 2005)

단위 : kg N_2O/TJ

구분		N_2O 배출계수	하한	상한
2006 IPCC G/L	Wood·Wood Waste	4	1.5	15
Swedish EPA[4] 2004	Wood Waste	5	-	-
JPA[5] 2002	Wood fired boiler	3.1*	-	-
본 연구	Wood Chip	0.35	-	-

* 건조 고체의 열 함량은 20 GJ/t 기준

3) NCASI : National Council for Air and Stream Improvement, Inc.
4) EPA : Environmental Protection Agency(Swedish, 2004)
5) JPA : Japan Paper Association(일본 제지 협회, 2002)

나. Tier 3 배출량 산정

Tier 3 Method에 따른 N_2O 배출량은 앞서 산정한 사업장고유배출계수를 사용하여 산정하였다. <표 4-13>에서 보는 바와 같이 N_2O 배출량은 1차, 2차 실험에서 0.82 kg/day, 3차 실험에서 0.92 kg/day, 4차 실험에서 0.87 kg/day, 5차 실험에서 0.79 kg/day로 산정되었으며, 측정기간 동안의 총 4.22 kg의 N_2O가 배출되었다.

<표 4-13> Tier 3 배출량 산정 결과

단위 : kg N_2O/day

측정 일자	N_2O 배출량
1차 (8월 20일)	0.82
2차 (8월 21일)	0.82
3차 (9월 16일)	0.92
4차 (9월 17일)	0.87
5차 (9월 18일)	0.79
측정기간의 배출량	4.22 (kg)

2. Tier 4 배출량 산정 결과

Tier 4 Method에 따른 N_2O 배출량은 PAS에 의해 24시간 이상 연속 측정된 N_2O 농도와 TMS data의 건식 유량을 식 (10)에 적용하여 산정하였다.

<표 4-14>에서 보는 바와 같이 N_2O 배출량은 1차 실험에서 1.56 kg/day, 2차 실험에서 1.50 kg/day, 3차 실험에서 1.43 kg/day, 4차 실험에서 1.44 kg/day, 5차 실험에서 1.95 kg/day로 산정되었으며, 측정기간 동안의 총 7.88 kg의 N_2O가 배출되었다.

<표 4-14> Tier 4 배출량 산정 결과

단위 : kg N_2O/day

측정 일자	N_2O 배출량
1차 (8월 20일)	1.56
2차 (8월 21일)	1.50
3차 (9월 16일)	1.43
4차 (9월 17일)	1.44
5차 (9월 18일)	1.95
측정기간의 배출량	7.88 (kg)

3. Tier 3와 Tier 4 Method의 N_2O 배출량 산정 결과 비교

본 연구에서는 Tier 3 Method와 Tier 4 Method에 따라 산정된 N_2O 배출량을 상호 비교하였다. 그 결과 <표 4-14>에서 보는 바와 같이, Tier 3 Method에 따른 N_2O 배출량은 Tier 4 Method의 N_2O 배출량에 비해 약 46.4 % 적게 배출되는 것으로 산정되었다.

N_2O 배출량의 차이를 나타내는 것은 Tier 3 Method의 경우 측정방법에

따른 제약조건으로 인하여 간헐적인(11시~18시) 시료 채취가 이루어졌고, Tier 4 Method의 경우는 24시간 이상 연속 측정한 N_2O 농도를 사용하여 배출량을 산정하였으므로 이와 같은 N_2O 배출량의 차이를 보인 것으로 판단된다.

그러나 Tier 3 Method와 Tier 4 Method에 따른 N_2O 배출량을 산정할 때 동일 시간에 간헐적으로 채취한 배기가스의 N_2O 농도를 사용하여 배출량을 산정한 결과는 <표 4-15>와 다른 결과를 나타냈다. <표 4-16>에서 보는 바와 같이 1 ~ 5차 실험의 N_2O 배출량이 유사하게 산정되었고 측정기간 동안 N_2O 배출량은 총 4.22 kg 배출되었다.

이러한 결과는 온실가스 배출량 산정방법(Tier 3, Tier 4 Method)에 따른 N_2O 배출량의 차이를 나타내고 있으며, Non-CO_2 또한 연속 측정에 의한 온실가스 배출량을 산정해야 할 필요성에 대해 나타내고 있다.

향후 Non-CO_2 배출량 산정에 있어 Tier 4 Method를 적용한다면 온실가스 배출량 산정・보고의 정확성 및 신뢰성이 향상할 수 있을 것으로 사료된다.

<표 4-15> Tier 3와 Tier 4 Method(연속 측정)에 따른 N_2O 배출량 비교

단위 : kg N_2O/day

측정 일자	N_2O 배출량		비교율[2]
	Tier 3 Method	Tier 4 Method[1]	
1차 (8월 20일)	0.82	1.56	47.4 %
2차 (8월 21일)	0.82	1.50	45.3 %
3차 (9월 16일)	0.92	1.43	35.7 %
4차 (9월 17일)	0.87	1.44	39.6 %
5차 (9월 18일)	0.79	1.95	59.5 %
측정기간의 배출량	4.22 (kg)	7.88 (kg)	46.4 %

1) 24시간 이상 연속 측정한 N_2O 농도를 사용하여 배출량 산정

2) Tier 3 Method에 따른 배출량과 Tier 4 Method에 따른 배출량 비교

<표 4-16> Tier 3와 Tier 4 Method(간헐적 시료 채취)에 따른 N_2O 배출량 비교

단위 : kg N_2O/day

측정 일자	N_2O 배출량		비교율(%)[2]
	Tier 3 Method	Tier 4 Method[1]	
1차 (8월 20일)	0.82	0.82	0.0 %
2차 (8월 21일)	0.82	0.79	-3.8 %
3차 (9월 16일)	0.92	0.90	-2.2 %
4차 (9월 17일)	0.87	0.88	1.1 %
5차 (9월 18일)	0.79	0.83	4.8 %
측정기간의 배출량	4.22 (kg)	4.22 (kg)	0 %

1) 간헐적 시료 채취가 이루어진 동일 시간에 PAS의 N_2O 농도를 사용하여 배출량 산정

2) Tier 3 Method에 따른 배출량과 Tier 4 Method에 따른 배출량 비교

제5장 결론

본 연구에서는 온실가스 배출량 산정 방법에 따른 Wood Chip 연소시설의 N_2O 배출량을 비교하기 위해, 배기가스의 N_2O를 간헐적으로 측정하여 산정한 배출량(Tier 3 Method)과 24시간 이상 연속 측정하여 산정한 N_2O 배출량을 상호 비교하였다.

Wood Chip의 연료 분석 결과, 건식 총발열량의 평균은 4,030 kcal/kg, 탄소 함량은 44 %, 수소 함량은 5.68 %, 질소 함량은 3.24 %로 분석되었고, 휘발분은 72.42 %, 회분은 5.02 %, 고정탄소는 18.16 %로 분석되었다. 이때 건식 총발열량은 수소 함량과 전수분량을 이용하여 IPCC G/L에서 사용하고 있는 인수식 순발열량으로 환산하였으며, 그 결과 인수식 순발열량의 평균은 3,538 kcal/kg으로 나타났다.

배기가스의 N_2O 농도 분석 결과, GC를 이용한 N_2O 농도는 2.09 ~ 6.28 ppm의 범위로 측정되었으며 평균 3.64 ppm으로 나타났다. PAS를 이용하여 연속 측정한 N_2O 농도는 최소 1.44 ppm(9/16, 9:03)에서 최대 15.46 ppm(9/18, 4:20)까지 측정되었으며, 평균 4.45 ppm으로 나타났다. 연속 측정한 N_2O 농도는 밤과 새벽 시간에 농도가 높게 나타나는 경향을 보이는데. 이때 로내온도는 750 ℃까지 감소하고 CO 농도는 10 ppm까지 증가하였다. 이는 투입된 연료가 연소할 때 O_2가 부족하거나 온도가 낮아지면서 불완전 연소로 인해 N_2O 농도가 높게 측정된 것으로 판단된다.

Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스의 N_2O 농도 배출 특성을 파악하고자 N_2O 농도와 CO 농도, 로내온도, 연료 투입량 등의 상관분석을 실시하였다. N_2O 농도에 가장 영향을 미치는 요인은 로내온도(r=-0.86), 연료 투입량(r=-0.62), CO 농도(r=0.60) 순으로 나타났다. 불완전 연소의 생성물인

CO는 공기 공급이 불충분하거나 연소온도가 낮을 경우 농도가 증가하게 되는데 이때 N_2O 농도도 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 백진영, Wojtowicz 등에 의하면 온도, 과잉공기량, 연료 종류 등이 N_2O 농도에 영향을 주는 요인으로 알려진 바 있고, 본 연구 결과에서 유사한 결과를 나타냈다.

본 연구에서는 N_2O 배출량 산정을 위해 Tier 3와 Tier 4 Method를 적용하였으며 각각 GC와 PAS 분석 방법을 사용하였다. Tier 3 Method에 따른 N_2O의 사업장고유배출계수는 0.35 kg/TJ로 산정되었고, 2006 IPCC G/L에서 제시하고 있는 Wood・Wood Waste의 N_2O 기본배출계수(4 kg/TJ)와 비교한 결과 약 3.65 kg/TJ 낮게 분석되었다. 사업장고유배출계수를 이용하여 산정한 N_2O 배출량은 측정기간 동안 총 4.22 kg, Tier 4 Method에 따른 N_2O 배출량은 7.88 kg의 N_2O가 배출되었다. 각각 산정한 배출량을 비교해 본 결과 Tier 3 Method의 N_2O 배출량은 Tier 4 Method의 N_2O 배출량에 비해 약 46.4 % 적게 배출되었다.

이러한 결과는 연속 측정과 간헐적인 시료 채취에 의해 발생하는 차이이며, 상대적으로 배출 농도 분포가 큰 Non-CO_2 배출량 산정을 위해서는 연속 측정을 통한 온실가스 배출량 산정 방법의 적용이 필요하다. 그러나 현재 온실가스・에너지 목표관리 지침 상에 연속 측정 방법에 의한 온실가스 배출량 산정 방법은 CO_2에만 적용하고 있다. 그러므로 신뢰성 있는 온실가스 배출량 산정을 위해서는 Non-CO_2 배출량 산정 시 연속 측정 방법이 적용될 필요성이 있다.

본 연구에서는 온실가스 배출량 산정 방법(Tier 3, Tier 4 Method)에 따른 N_2O 배출량을 비교하였으며, 이를 통해 온실가스 배출량 산정・보고의 정확성 및 신뢰성을 향상하는데 일조할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 Wood Chip 연소시설에서 배출되는 배기가스의 N_2O가 연료 연소과정에서 생성된 것인지, NOx 제거를 위한 SCR 촉매공정에 의해 생성된 것인지에

대한 고려는 향후 지속적인 연구가 진행되어야 할 것이다. 대기오염방지시설의 전단과 후단의 N_2O 농도 분석을 통해 방지시설에 따른 N_2O 농도의 영향이 고려된다면 대기오염물질 및 연소 조건에 따른 N_2O 배출 특성을 파악할 수 있을 뿐만 아니라 N_2O 농도의 회귀식을 산정할 수 있을 것이라 판단된다.

참 고 문 헌

경기개발연구원, 2009, 목질계 바이오매스의 에너지 활용방안

국립환경과학원, 2007, 폐목재 관리체계 개선 및 재활용 활성화 방안 연구

국립환경과학원, 2011, 환경시험・검사 QA/QC 핸드북

국립환경연구원, 2004, 악취물질 시험방법 검토 및 개발

권영성 외, 2007, 연속측정을 통한 고정연소시설의 온실가스(CO_2) 배출계수 개발, 환경공동학술대회, p.99-101

김경렬, 1999, 지구온난화 기체의 측정, 대기오염물질이 측정기술, 한국대기환경학회, 한국환경분석학회, p.159-163

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

박풍모, 2013, 메탄을 환원제로 이용한 SNCR 공정에서 NOx 및 N_2O 반응특성 연구, 서울시립대학교, 석사학위논문

백성옥 외, 2004, 대기환경측정과 정도관리(Ⅰ)-원리와 방법론, 한국대기환경학회지, 제20권 제2호, p.237-249

백진영, 2003, CaO를 이용한 N_2O 분해와 NH_3 산화 특성 연구, 대전대학교, 석사학위논문

사재환 외, 2008, 가스상 암모니아 측정을 위한 분석방법별 특성 연구, 한국대기환경학회, 제24권 제1호, p.43-54

서홍석, 2014, WoodChip 소각로 환경영향평가에 따른 주변환경에 미치는 영향분석, 박사학위논문, 전북대학교

성태제, 2011, 현대 기초통계학 -이해와 적용(6판), p.25-27

신혜숙, 2006, 운영발열량을 이용한 스토커식 소각로의 운전특성에 관한 연구, 인하대학교, 석사학위논문

에너지관리공단, 2008, 제1차년도 국가 온실가스 배출계수 개발

에너지관리공단, 2008, 신재생에너지 RD&D 전략 2030 시리즈

에너지관리공단, 2014, 신・재생에너지 보급통계 2013

오현진, 2008, 광음향 분광법을 이용한 CO_2 개질반응의 페롭스카이트 형 La1-xNiO_3-1.5x 촉매 효과 연구, 연세대학교, 석사학위논문

이슬기 외, 2012, 목질계 바이오매스 중 대체연료 우드칩의 온실가스(CO_2) 배출계수 개발 및 저감 효과, 한국기후변화학회, Vol. 3, No. 3, p.211-224

이원준, 2012, 바이오매스 종류에 따른 연료성상 및 연소 특성에 관한 비교 연구, 한국폐기물자원순환학회, 제29권 제4호, p.421-430.

장기원 외, 2009, 배출계수법과 연속자동측정법에 의한 배출량 비교 연구, 한국대기환경학회지, Vol. 25, No. 5, p.410-419

폐기물처리, 동화기술, 2002

하재어, 2004, 광음향 분광법을 이용한 CO_2 전환반응의 $NiAl_2O_3$와 $NiTiO_2$촉매 효과 연구, 연세대학교, 석사학위논문

한국환경기술진흥원, 2004, 2003년 차세대 핵심환경기술개발사업 연차보고서 -광음향방식을 이용한 초고감도 실시간 가스측정/분석기기의 개발-

한은미, 2009, Multi-residue determination of pesticides in honey by GC-ECD and GC-MS, 충남대학교, 석사학위논문

한태희, 2005, 온실가스 N_2O 측정 기기교정법과 불확도의 관계, 충남대학교, 박사학위논문

홍기협, 2010, 국내 고정배출원에서의 NOx 및 CO_2 배출계수 개발, 세종대학교, 박사학위논문

환경부, 2007, 폐기물공정시험방법

Chang-Sang Cho et al., 2012, Development of Methane and Nitrous Oxide Emission Factors for the Biomass Fired Circulating Fluidized Bed Combustion Power Plant, The Scientific World Journal

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

Crisannto Mendoza-Covarrubias et al., 2011, N_2O Formation in Selective Non-Catalytic NOx Reduction Processes, Journal of Environmental Protetion, 2, p.1095-1100

Dan Gavrilescu, 2008, ENERGY FROM BIOMASS IN PULP AND PAPER MILLS, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 7, No. 5, p.537-546

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

IPCC. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth 16 Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva: Switzerland; 2007.

J.F.McClelland et al., 1996, Introduction to Photoacoustic Spectroscopy with Step Scan and Constant Velocity Scan FTIR Spectrometers

Japan Paper Association(JPA), 2002, Various personal communications

between JPA and Reid Miner of NCASI

KS F 2199, 2001, Determination of moisture content of wood

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

KEITH SMITH NITROUS OXIED and CLIMATE CHANGE, p.65-67
K. SVOBODA et al., 2005, Nitrous Oxide Emissions Waste Incineration, Volume 7, Issue 3, p.78-90

M.GOMES DA SILVA et al., 2006, Photoacoustic measurement of N_2O concentrations in ambient air with a pulsed optical parametric oscillator, Applied Physics B, 82, p.329-336

Noboru Tanikawa et al., 1995, Characteristics of continuous analyzers for nitrous oxide in flue gas from municipal incinerators, The science of the Total Environment, p.189-198

NCASI, 2005, Calculation Tools for Estimating Greenhouse Gas Emissions from Pulp and Paper Mills, Version 1.1

Peter F.B., 1993, Limestone catalyzed reduction of NO and N_2O under fluidized bed combustion

Soyoung Kang et al., 2014, A Study on N2O Measurement Characteristics

Using Photoacustic Spectroscopy(PAS), Sensors 2014, 14, p.14399-14410

Swedish Environmental Protection Agency(Swedish EPA), 2004, Sweden' s national inventory report 2004 - Submitted under the United National Convention on Climate Change

Trevor D. Rapson & Helen Dacres, 2014, Analytical techniques for measuring nitrous oxide, Trends in Analytical Chemistry, p.65-74
US EPA, 2001, Promulgated method 18, http://www.epa.gov/ttn/emc

V.Koskinen et al., 2006, Extremely sensitive trace gas analysis with modern photoacoustic spectroscopy, Vibrational Spectroscopy, 42, 239-242

Wojtowicz M.A. et al., 1993, Combustion of coal as a source of N_2O emission, Fuel Processing Technology, Vol. 34, p.1-71

Yoojin Jung et al., 2012, Photoacoustic infrared spectroscopy for conducting gas tracer tests and measuring water saturation in landfills, Waste Management, 32, p.297-304

Abstract

Estimation of N_2O emission for Wood Chip Combustion Facility - Tier 3 and Tier 4 Method -

Kang, Soyoung

Cooperation Course for Climate Change

The Graduate School

Sejong University

Korea has imposed ‘GHG · Energy Target Management System’ and ‘RPS (New and Renewable Energy Provision System)’ to achieve saving target, 30% saving against BAU (Greenhouse Gas emission forecast) by year 2020. RPS is an obligation system for utility company, generating capacity over 500 MW, to generate fixed percentage by New and Renewable Energy, and to achieve the target of this system some domestic power plants use alternative fuel, like WCF, RPF, RDF instead of fossil fuel. Among those Wood Chip, as its price is relatively low and its REC weighting is 1.5 times, is received attention as a fuel for power plants.

As CO_2, generated from bio-mass energy combustion, is regarded as carbon neutral, it is not included in national greenhouse gas emission,

when calculating greenhouse gas emission. But Non-CO_2 gas shall be included and reported. 2006 IPCC G/L recommended to develop and use specific emission factor when calculating emission volume. As emission characteristic of Non-CO_2 gas varies as per combustion condition and technical factors, there should be difference of emissions depending on calculation method. Thus in this study greenhouse gas emissions by different calculation method have been compared.

In this study GC and PAS were used to calculate N_2O density exhaust gas from Wood Chip combustion system, and fuel supplied to incinerator was collected and analyzed, then use the analysis result to calculate N_2O emissions. The N_2O calculation methods used were Tier 3 and Tier 4 Method.

Plant's Specific emission factor of N_2O by Tier 3 Method was 0.35 kg/TJ, while basic emission factor of Wood · Wood Waste proposed by 2006 IPCC G/L was 4 kg/TJ, so the N_2O emission factor of this study was 3.65 kg/TJ lower. The emissions calculated by Plant's specific emission factor was total 4.22 kg during the measuring period, but by Tier 4 Method it was 7.88 kg. This difference of emissions came from continuous measuring against intermittent sampling, and it would be necessary to apply continuous measuring to calculate emissions of Non-CO_2 gas, of which the density is relatively higher. However, so far, the continuous measuring method to calculate greenhouse gas emission is applied only for CO_2 according to the target management guideline of greenhouse gas and energy. Therefore it would be necessary to apply continuous measuring to calculate Non-CO_2 gas emission for reliable greenhouse gas

emission calculation.

In this study N_2O emission by greenhouse gas emission calculation methods, Tier 3, Tier 4 Method were compared. In the future by analyzing N_2O density of before and after the air pollution prevention facility, and considering the influence of N_2O by air pollution prevention facility, it is understood that the emission characteristics of N_2O by air pollutant and combustion conditions.

Keywords : Wood Chip, Non-CO_2, N_2O, Emission factor,
Greenhouse gas emissions