

물질전과정평가(MLCA)를 통한 TiN-Zr 수소분리막의 환경성 평가

김민겸¹, 손종태², 홍태환^{1,*}

¹한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 신소재공학전공
충북 충주시 대학로 50

²한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 나노고분자공학전공
충북 충주시 대학로 50

(2017년 10월 16일 접수; 2017년 11월 8일 수정본 접수; 2017년 11월 8일 채택)

Evaluation of TiN-Zr Hydrogen Permeation Membrane by MLCA (Material Life Cycle Assessment)

Min-Gyeom Kim¹, Jong-Tae Son², and Tae-Wan Hong^{1,*}

¹Department of Material Science & Engineering, Korea National University of Transportation
50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Republic of Korea

²Department of Nano Polymer Science & Engineering, Korea National University of Transportation
50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Republic of Korea

(Received for review October 16, 2017; Revision received November 8, 2017; Accepted November 8, 2017)

요 약

본 연구에서는 TiN-Zr 수소분리막의 제조 공정에 대한 환경 영향 특성을 분석하기 위해 물질전과정평가를 수행하였다. Material Life Cycle Assessment (MLCA)의 소프트웨어로는 Gabi를 사용하였다. 이를 통하여 각 공정에서 미치는 영향과 특성화 별 환경영향평가를 수행하였다. 졸겔법에 의해 전구체 TiN을 합성하고 불침투법을 이용하여 지르코늄을 코팅하였다. 이를 CIP, HPS에 의해 디스크 형으로 제작하였고 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM), 에너지분산형 분광분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS), X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD), 열중량분석(thermo gravimetry/differential thermal analysis, TG/DTA), 비표면적분석(Brunauer, Emmett, Teller, BET) 및 가스 크로마토그래프 시스템(gas chromatograph system, GP)을 이용하여 분리막의 야금학적, 물리학적, 열역학적 특성을 분석하였다. 또한, 물질전과정평가를 위해 수행한 특성화와 정규화 결과, 영향범주 별 환경영향은 해양 생태 독성이 94%, 수계 생태 독성 2%, 인간독성 2%의 기여도를 보였다. 아울러, 제조공정 중 전기 사용이 생태계 영향에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 물질 전 과정 평가는 Eco-Indicator '99 (EI99)와 CML 2001 방법론을 기반으로 분석하였다.

주제어 : 물질전과정평가, 티타늄 질화물, 지르코늄, 수소 분리막, 졸겔법

Abstract : In this study, Material life cycle evaluation was performed to analyze the environmental impact characteristics of TiN-Zr membrane manufacturing process. The software of MLCA was Gabi. Through this, environmental impact assessment was performed for each process. Transition metal nitrides have been researched extensively because of their properties. Among these, TiN has the most attention. TiN is a ceramic materials which possess the good combination of physical and chemical properties, such as high melting point, high hardness, and relatively low specific gravity, high wear resistance and high corrosion resistance. With these properties, TiN plays an important role in functional materials for application in separation hydrogen from fossil fuel. Precursor TiN was synthesized by sol-gel method and zirconium was coated by ball mill method. The metallurgical, physical and thermodynamic characteristics of the membranes were analyzed by using Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDS), X-ray Diffraction (XRD), Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analysis (TG/DTA), Brunauer, Emmett, Teller (BET) and Gas Chromatograph System (GP). As a result of characterization and normalization, environmental

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: twhong@ut.ac.kr; Tel: +82-10-4288-5388; Fax: +82-43-841-5388

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.009 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

impacts were 94% in MAETP (Marine Aquatic Ecotoxicity), 2% FAETP (Freshwater Aquatic Ecotoxicity), 2% HTP (Human Toxicity Potential). TiN fabrication process appears to have a direct or indirect impact on the human body. It is believed that the greatest impact that HTP can have on human is the carcinogenic properties. This shows that electricity use has a great influence on ecosystem impact. TiN-Zr was analyzed in Eco-Indicator '99 (EI99) and CML 2001 methodology.

Keywords : MLCA (Material Life Cycle Assessment), TiN, Zr, Hydrogen permeation membrane, Sol-Gel method

1. 서론

현대 산업사회를 지탱하는 주요 에너지의 형태는 석탄, 석유, 천연가스와 같은 화석연료이다. 화석연료의 수요는 산업의 발달과 고도화에 따라 수요가 폭등하고 있으며, 국제 사회의 주요 분쟁 이슈가 되기도 한다[1]. 한편, 화석 에너지 수요가 높은 국가일수록 다량의 온실가스를 배출하고 그에 따른 사회경제적 비용의 증가와 환경문제에 직면하고 있는 것도 현실이다. 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)의 2015년 에너지기술전망(Energy Technology Perspectives, ETP)에 따르면 지구 기온 상승을 2 °C 이하로 유지하기 위해서는 이산화탄소 배출량을 2012년 대비 60%를 감축해야 한다고 경고하고 있다[2]. 따라서, 환경오염을 감소시키기 위해 지속 가능한 개발(sustainable development)을 영위하기 위한 다양한 노력들이 선진각국에서 보고되고 있다. 특히 국제화되고 정치화된 에너지 위기 및 환경오염 문제를 극복하기 위해서 수소 에너지가 주목 받고 있다. 수소는 화석연료와는 상이하게 자연 상태에서 바로 사용할 수 없고 일차에너지원으로부터 생산하여 내연기관 혹은 연료전지를 통하여 에너지를 생산하며, 부산물로 물만 만들어지는 청정에너지원이다[3,4]. 지금까지 알려진 고순도 수소 생산을 위한 가장 적합한 방법 중의 하나는 막분리를 사용하여 메탄을 개질기나 석탄 가스화 중에 생성된 합성 가스와 같은 수소를 다른 가스와 분리하는 것이다[5]. Pd 및 Pd계 막은 연료 전지 시스템의 연료 개질기의 설계에서 수소 취화 및 수소 취성을 겪지 않으면서 수소의 선택적 침투를 촉진시키는 능력 때문에 채택된 것으로 알려져있다[6]. 그러나 Pd의 높은 비용으로 인해 Pd 이외의 신규소재가 비용 및 효율적인 요소를 고려하여 새로운 막 개발에 많은 노력을 촉진시켰다. 지르코늄은 열적, 화학적, 기계적 안정성을 향상시키는 이점이 있다. 또한 TiN은 높은 용점(2927), 경도, 내마모성 및 상대적으로 낮은 비중과 같은 물리적 및 화학적 우수한 특성으로 다양한 응용 분야에서 기술 소재에 중요한 역할을 하고 있다.

물질전과정평가(MLCA, Material Life Cycle Assessment)는 어떤 제품이나 서비스 전과정(원료채취, 제품 생산, 사용, 폐기)에 걸친 환경부하 즉, 투입물에 의한 자원 고갈, 배출물에 의한 환경영향을 평가하기 위해 투입, 산출물의 정량적 자료 목록을 작성, 환경영향을 평가하여 환경성적을 개선시키기 위한 대안을 검토하는 과정이라고 할 수 있다. 또한 환경경영 체제에 관한 국제 표준화 규격으로 통칭되어지는 ISO 14000 series의 기술적 근간을 이루고 있어 국제적으로 중요시되는 기법이라 할 수 있다[7].

LCA가 “요람에서 무덤까지”처럼 환경 부하를 측정하는 데 있어 가치 있는 방법이지만 제품 전체 공정에 대한 데이터를 얻고 평가하는데 있어서는 제한이 있다. 모든 제품은 재료로부터 만들어지며 하나의 재료는 서로 다른 기술을 이용하여 만들어 지거나 서로 다른 제품에 사용된다. ECOMATERIALS (Environment Consicuous MATERIALS)를 위한 부품 설계에 적용하기 위한 MLCA는 말 그대로 공정보다 물질, 재료에 중점을 둔 환경 평가 방법으로 소재 연구에 중요한 도구를 제공할 수 있다. 첫 번째는 재료 상태를 위한 평가 기술이며 둘째는 재활용이 가능한 재료의 디자인 기술 그리고 마지막으로 자연과 조화를 이루는 재료이다.

이에 본 연구에서는 졸겔법을 이용하여 제작한 TiN과 Zirconium을 이에 합성하는 과정을 MLCA를 수행하여 잠재적인 환경영향을 평가하고자 한다[8].

2. 연구 목적 및 범위 설정

2.1. 목적 정의

TiN을 Sol-gel 합성한 후 Zirconium을 도핑 했을 때의 재활용과 폐기에서 유발되는 환경부하를 정량화하고 환경성을 비교, 분석한다. 또한 주요 원인을 규명하고자 한다.

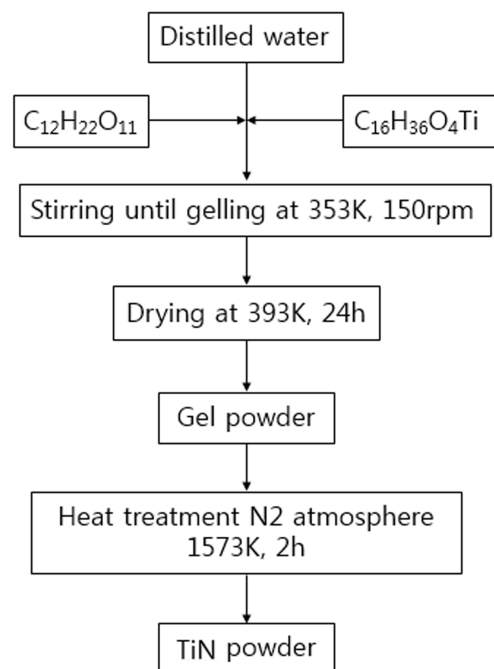


Figure 1. Flow charts of experimental procedure of TiN.

2.2. 특성 평가 결과

합성한 복합재료 분말의 결정구조 분석을 위해 X선 회절 분석기를 사용하였고, 20 ~ 80°의 조사범위와 1.5405 Å의 Cu Kα를 사용하여 분석하였다. 또한 전계방사형 주사 전자 현미경을 통해 합금화된 시료의 표면형상과 입자크기를 관찰하였다. Gas Chromatograph System (GP)를 이용하여 분리막의 투과도를 분석하였다.

입자 크기와 수소 투과도의 상관관계를 연구 보고한 Lu, Yanli 등¹⁰⁾이 보고한 바에 따르면 나노화된 입자의 반응 비표면적의 증대는 수소의 흡착과 탈착에 용이하다고 한다. 이러한 선행 연구를 참고하여 본 연구의 분리막으로 사용한 Zr doped TiN 나노입자 분말은 수소 투과도 개선에 긍정적으로 기여할 것으로 판단된다.¹¹⁾

Figure 3은 TiN, Zr, TiN-Zr, TiN-Zr membrane 복합재료 분말의 XRD 분석결과이다. 각각의 합성 분말 TiN-Zr와 수소분리막 측정 후의 TiN-Zr membrane에서 peak의 면적과 회절 강도에서 큰 변화가 없는 것으로 상의 변화는 나타나지 않는 것으로 판단된다.

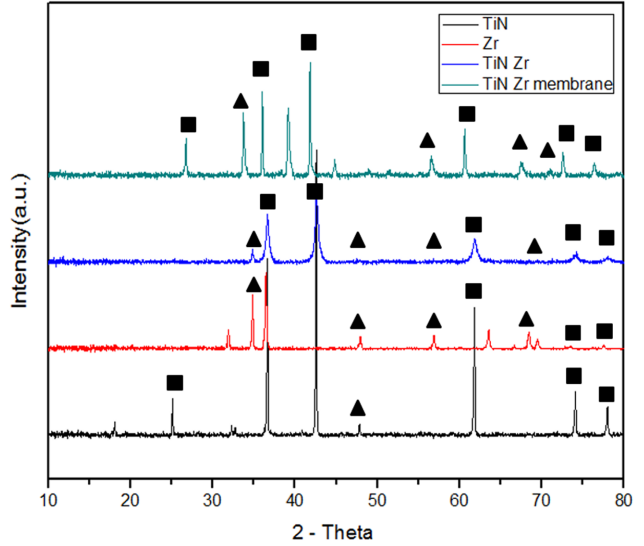


Figure 3. The result of XRD patterns on TiN, Zr, TiN-Zr, TiN-Zr membrane (TiN; ■, Zr; ●).

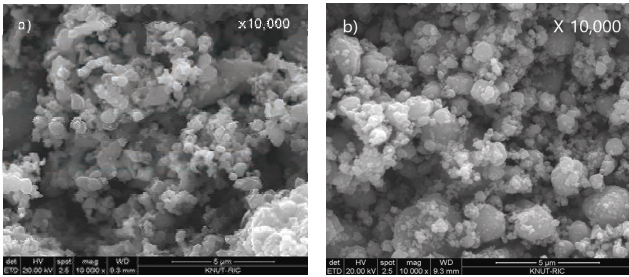


Figure 2. Fe-SEM of (a) TiN(sol-gel), (b) TiN-Zr composites (x 10,000).

2.3. 범위 정의

2.3.1. 대상 및 기능

본 연구의 대상은 TiN-Zr이고, 기능으로 TiN-Zr의 폐기와 재사용을 정의하였다.

Table 1. Scope definition

Function	Hydrogen membrane
Functional unit	Hydrogen permeation, Hydrogen permeability
Reference flow	TiN-Zr 10 g

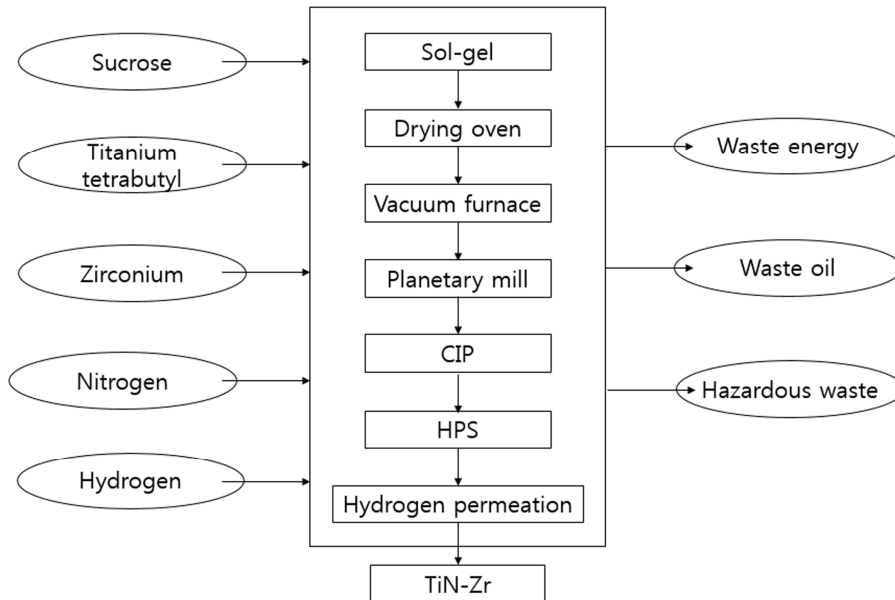


Figure 4. Process flow diagram for TiN-Zr.

2.3.2. 시스템 경계

물질 전과정 평가의 특성에 맞게 전과정 중 TiN의 제조와 재활용 및 폐기 단계를 시스템 경계로 정의하였다. 정의된 시스템 경계에서 조사되는 투입물 및 배출물은 기본흐름(Elementary)을 대상으로 하였다.

2.4. 데이터 범주

데이터 범주는 크게 자원, 에너지, 수계 배출물, 대기 배출물 등으로 분류하였다.

2.5. 데이터 수집 및 계산

본 연구에서는 네덜란드 Pre consulting 기관에서 개발한 End-point 개념의 Eco-Indicator '99(EI99)방법론과 CML 2001 방법론을 사용하였다. EI99 방법론에서는 3가지 피해 범주, 인간 건강, 생태계 건강, 자원을 범주로 고려하고 있으며 이 범주는 각각 발암성, 호흡기 영향, 기후 변화, 방사능, 오존층, 생태독성, 산성화, 토지 이용, 자원 및 연료 채취 등으로 나뉜다. 지표로는 인간 건강 범주에서는 인간이 장애를 가지고 살아

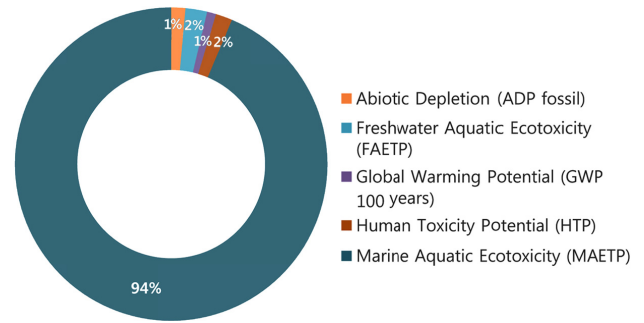


Figure 5. Impact assessment results for manufacturing process of TiN-Zr by CML 2001.

가는 기간(Disability Adjusted Life Years, DALY)을 지표로 하여 종말점 수준의 지수를 도출하며 생태계 건강에서는 자연계로 오염물질이 배출되어 산성화, 생태독성에 의해 단위면적(m²)당 종이 잠재적으로 사라질 확률(PDF*m²*yr)로 나타나며 자원고갈 범주에서는 자원 1 kg을 채취하기 위해 투입되는 잉여 에너지를 지표로 선정한다[9]. 본 연구에서는 최초 TiN 제조 공정에서 추출된 10 g의 전구체와 TiN : Zr = 9 : 1의 mol ratio로 Zr 1.638 g의 공정을 합산하였다. 또한 전력량을 시간과 사용량의 곱으로 계산하였다.

Table 2. Environmental impact category (CML 2001)

Environmental impact categories	Unit
Abiotic Resource Depletion (ARD)	Kg yr ⁻¹
Global Warming Potential (GWP)	Kg CO ₂ eq
Stratospheric Ozone Depletion Potential (ODP)	Kg CFC-11 eq
Photochemical Oxidation Potential (POCP)	Kg C ₂ H ₄ eq
Acidification Potential (ACP)	Kg SO ₂ eq
Eutrophication Potential (EUP)	Kg PO ₄ eq
Fresh-water Aquatic Ecotoxicity Potential (FAETP)	Kg 1,4-DCB eq
Marine Aquatic Ecotoxicity Potential (MAETP)	Kg 1,4-DCB eq
Terrestrial Ecotoxicity Potential (TETP)	Kg 1,4-DCB eq
Human Toxicity Potential (HTP)	Kg 1,4-DCB eq

3. 전과정영향평가 및 해석(Life cycle impact assessment & interpretation)

전과정영향평가의 절차는 분류화, 특성화, 정규화로 진행되며, 이 순서에 맞춰 환경영향을 도출하고 이를 토대로 주요 이슈를 규명하였다. 영향평가 과정에서 분류화는 10개 세부 영향 범주로 분류하였다. 10개의 영향범주로는 무생물자원 고갈(Abiotic Resource Depletion, ARD), 지구온난화(Global Warming Potential, GWP), 오존층고갈(Stratospheric Ozone Depletion Potential, ODP), 산성화(Acidification Potential, ACP),

Table 3. Environmental impact category Eco-Indicator 99'(EI99)

Damage categories	Damage unit	
Human health	Carcinogenic effect	DALY
	Respiratory (organic)	DALY
	Respiratory (inorganic)	DALY
	Climate change	DALY
	Ionizing radiation	DALY
	Ozone depletion	DALY
Ecosystem quality	Ecotoxicity	PDF*m ² *yr
	Acidification/Nutrication	PDF*m ² *yr
	Land-use	PDF*m ² *yr
Resources	Minerals	MJ
	Fossil	MJ

Table 4. Impact assessment result for electricity by CML 2001

Environmental impact categories	Inputs	Outputs	Outputs-Inputs
ADP elements	7.61E-005	0	-7.61E-005
ADP fossil	2.1E004	0	-2.1E004
AP	0	2.06	2.06
EP	0	1.47	1.47
FAETP	0	200	200
GWP 100 years	81.9	1.57E003	1.49E003
HTP	0	168	168
MAETP	0	6.88E005	6.88E005
ODP	0	5.57E-005	5.57E-005
POCP	0	0.187	0.187
TETP	0	1.15	1.15

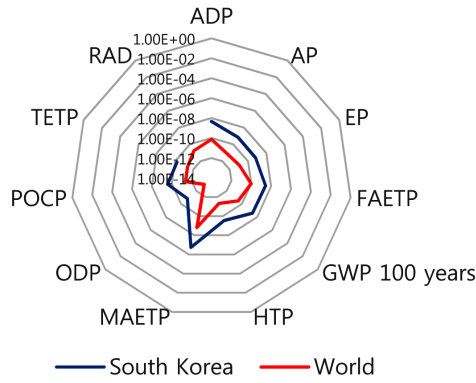


Figure 6. Comparing of South Korea and World results by CML 2001.

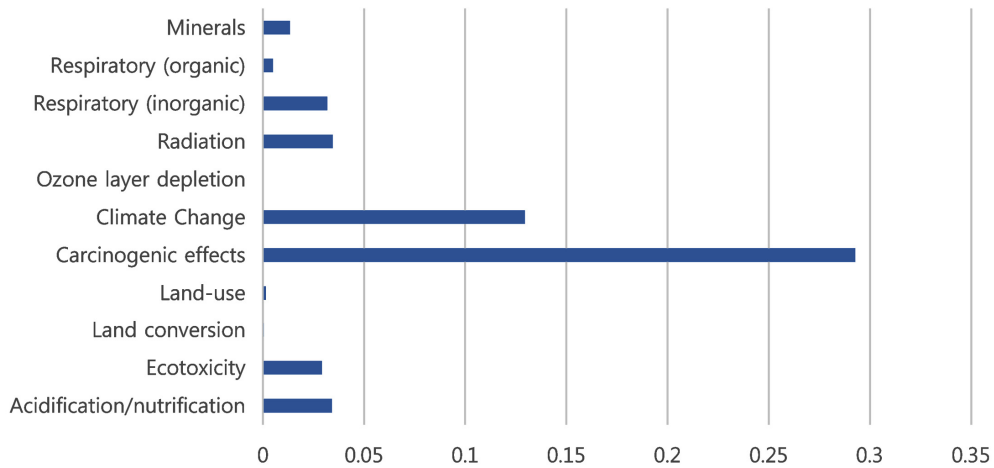


Figure 7. Impact assessment results for manufacturing process of TiN-Zr by Eco-Indicator '99.

부영양화(Eutrophication Potential, EUP), 생태독성(Ecotoxicity Potential, ETP), 인간독성(Human Toxicity Potential, HTP)이 포함된다. 이중 생태독성은 수계생태독성(Fresh-water Aquatic Ecotoxicity Potential, FAETP)과 해양생태독성(Marine Aquatic Ecotoxicity Potential, MAETP), 토양생태독성(Terrestrial Ecotoxicity Potential, TETP)을 포함하였다[4].

Figure 5에서는 전과정 영향평가 방법으로 CML 2001을 적용한 결과 해양 생태 독성(MAETP)이 94% 정도로 가장 큰 기여도를 보였다. Table 4에서 나타난 결과와 같이 전기 사용이 해양 생태 독성에 끼치는 영향을 높게 했다. 인간독성 2%는 인간에 직접적으로 독성을 끼칠 수 있는 화합물의 고유 독성과 잠재적 선량에 기초하여 평가하였다. 또한 인체독성 1%는 토양 또는 생물체를 통해 받을 수 있는 독성을 평가한 지수로 나타나있다. 이를 통해 전력의 사용 시간을 낮춰 해양 생태에 끼치는 영향을 낮출 수 있다는 것을 확인하였다.

Figure 6은 Gabi 소프트웨어에서 CML2001 방법론을 통해 한국과 전세계의 영향 평가를 비교하였다. 한국에서는 방사능 영역을 제외한 모든 영역에 대하여 검출을 확인하였다. 한국과 전세계의 환경부하 값을 비교한 결과 한국에서는 모든 범주에서 월등하게 나타났다.

Figure 7에서는 Eco-Indicator 99'을 통해 정규화 영향을 파악하였다. 이 결과를 통해 발암 효과와 기후 변화에서 가장 큰 영향을 끼치는 것으로 나타나있다. 이에 반해 오존층 고갈, 토지 이용, 토지 개혁 등의 부문에서는 오염 영향이 거의 나타나지 않는 것으로 나타나고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 MLCA 소프트웨어를 이용하여 TiN-Zr 합성에 따른 환경성 평가를 하고자 하였다. MLCA 소프트웨어는 Gabi 프로그램을 사용하였으며, Eco-Indicator 99' 방법론을 사용하여 11가지 영향범주에 대해 평가하였고, CML 2001 방법론으로는 10가지 영향범주에 대하여 평가하였다.

CML2001 방법론으로 나타난 결과로는 각각 해양독성 94%, 인간독성 2%, 담수생태독성 2%, 인체독성 1%, 자원고갈 1%로 나타났다. 다음의 결과를 통하여 해양독성 94%를 분석한 결과 100% 전력 사용으로 인한 오염으로 나타났다. 전기의 사용 시간을 줄이는 것이 가장 이상적인 방법으로 보여지고, 특히 HPS의 시간을 줄이는 시스템 설계가 환경영향을 저감하는 방안이 될 수 있을 것으로 판단된다. CML2001 방법론으로 전세

계와 한국을 비교하였을 때도 자외선을 제외한 모든 분야에서 압도적으로 높은 것을 확인하였고, 이를 통해 한국의 상대적인 환경 영향이 높게 측정되어 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 Eco-Indicator 99' 방법론을 통하여 봤을 때 TiN-Zr의 합성에서는 발암효과와 기후변화가 극단적으로 높게 나타났다. TiN-Zr 제조공정은 인간독성 2%, 인체독성 1%의 결과와 Figure 7에서 확인하였듯이 발암에 굉장히 위협적인 요소이다. 발암효과를 나타낼 수 있는 TiN-Zr 제조 공정에서 환경 부하 감소를 고려한다면 환경 부하가 월등히 높은 전력량 감소와 공정별 수율을 향상시킬 수 있는 공정 시스템 설계가 환경 영향을 저감하는 방향이 될 수 있을 것이라고 판단된다.

Nomenclature

- MLCA : Material Life Cycle Assessment, 물질 전과정 평가
- GP : Gas Chromatograph system
- Eco-Indicator 99' : Consultants B.V.가 개발한 수명주기 영향 평가 도구로, 설계자는 사용 된 재료 및 공정에 대한 환경 표시 점수를 계산하여 제품의 환경 평가를 수행할 수 있다.
- CIP : Cold-Isothermal-Pressure, 냉간 등방압 성형
- HPS : Hot-Pressure-System, 열간 압연 성형
- ISO 14000 series : Environmental management-Life cycle assessment-Principles and framework, Korean Agency for Technology and Standard, 2007
- GWP : Global warming potential, 상대적인 의미에서 다양한 기체들의 방출이 기후시스템에 앞으로 미치는 가능한 미래의 영향을 측정하는데 사용될 수 있는 복사 특성을 기본으로 단순화한 지수의 한 종류이다.
- ODP : Ozone layer depletion potential, 오존을 파괴하는 화합물질들의 파괴정도를 숫자로 표현한 것이다. CFC-11의 오존층 파괴능력을 1로 기준을 두고 나머지 화학 물질들의 파괴력을 상정하였다.
- AP : Acidification potential, 산성화는 주로 질소 산화물(NO_x)와 이산화황가스(SO_2)가 다른 대기 구성 요소와 상호 작용하여 발생한다.
- EP : Eutrophication potential, 화학 비료나 오수의 유입 등으로 물에 영양분이 과잉 공급되어 식물의 급속한 성장 또는 소멸을 유발하고 물 속의 산소를 빼앗아서 생물을 죽게하는 현상을 의미한다.
- ETP : Ecotoxicity potential, 생태독성은 화학물질, 농약 및 의약품 등이 담수생물에 미치는 생태영향과 수생태계에 미칠 수 있는 위해성을 의미한다.
- HTP : Human toxicity potential, 총 배출량은 벤젠과 톨루엔 당량의 관점에서 평가하지만, 잠재적인 선량은 어류 및 육류의 흡입, 섭취, 진피 접촉을 포함한 다수의 노출경로를 포함한다.

감사

본 연구는 한국연구재단의 지역대학우수과학자 지원사업(NRF-2015R1D1A3A01019742)과 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 기업연계형 연구개발 인력양성사업(G02N03620000901)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Dyer, P. N., Richards, R. E., Russek, S. L., and Taylor, D. M., "Ion Transport Membrane Technology for Oxygen Separation and Syngas Production," *Solid State Ionics*, **134**, 1, 21-33 (2000).
2. International Energy Agency (IEA), "Energy Technology Perspective 2015," Paris (2015).
3. Balat, M., "Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental And Transportation Problems," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(15), 4013-4029 (2008).
4. Demirbas, A., and Dincer, K., "Sustainable Greed Diesel: A Futuristic View," *Energy Sources, Part A*, **30**(13), 1233-1241 (2008).
5. Ryi, S.-K., Han, J.-Y., Kim, C.-H., Lim, H. K., and Jung, H.-Y., "Technical Trends of Hydrogen Production," *J. Clean Technol.*, **23**(2), 121-132 (2017).
6. Shigeyuki, U., Matsuda, T., and Kikuchi, E., "Hydrogen Permeable Palladium-Silver Alloy Membrane Supported on Porous Ceramics," *J. Memb. Sci.*, **56**(3), 315~325 (1991).
7. Lee S. H., and Jo., Y. M., "Review of National Policies on the Utilization of Waste Metal Resources," *KIC News*, **13**(1), 2~9 (2010).
8. Lee, S.-S., Lee, N.-R., Kim, K.-I., and Hong, T.-W., "Environmental Impacts Assessment of ITO (Indium Tin Oxide) using Material Life Cycle Assessment," *Clean Technol.*, **18**(1), 69-75 (2012).
9. Jeong, S.-J., Lee, J.-Y., Sohn, J.-S., and Hur, T., "Life Cycle Assessments of Long-term and Short-term Environmental Impacts for the Incineration of Spent Li-ion Batteries (LIBs)," *Korean Ind. and Eng. Chem.*, **17**(2), 163 (2006).
10. Lu, Y., Gou, M., Bai, R., Zhang, Y., and Chen, Z., "First-principles Study of Hydrogen Behavior in Vanadium-Based Binary Alloy Membranes for hydrogen separation," *Int. J. Hydro. Energy*, **42**(36), 22925-22932 (2017).
11. Kim, K.-I., Kim, Y.-S., and Hong, T.-W., "Hydrogenation Properties on MgHx-Sc₂O₃ Composites by Mechanical Alloying," *Trans. Korean Hydro. and New Energy Soc.*, **21**(2), 81-88 (2010).