

굴뚝연속자동측정기기 질소산화물

2021

(Nitrogen Oxydant-Automated Measuring Method in stack)

1.0 적용범위

이 시험방법은 굴뚝배출가스 중 질소산화물 (NO, NO₂)을 연속적으로 자동측정하는 방법에 관하여 규정한다.

2.0 용어정의

이외의 용어는 ES 01308.1 (배출가스 중 질소산화물 - 자동측정법) 및 ES 01902.1에 따른다.

2.1 시료채취형 (Extractive System)

굴뚝으로부터 시료가스를 추출하여 지상 또는 일정지점에 설치되어 있는 분석부에 유입하여 측정하는 형식으로 고정형 (시료채취점에 고정하여 장기적으로 연속측정한다) 과 이동형 (여러 개의 시료채취점을 대상으로 이동하면서 비교적 단기간 동안 측정한다)이 있다.

2.2 굴뚝부착형 (In - situ System)

분석부가 굴뚝에 부착되어 있으며 광원으로 부터 나온 입사광이 굴뚝내부를 가로질러 통과한다. 이때 대상가스상 오염물질이 그 빛을 흡수하는 성질을 이용하여 그 농도를 측정하는데 이러한 방식의 측정기는 공존하는 먼지, 액적 그리고 광학계의 오염으로 인한 입사광의 감쇄현상이 문제가 되므로 이것을 보정하기 위한 광학계를 갖추고 있는 것이 특징이다.

3.0 측정방법의 종류

설치방식에 따라 시료채취형과 굴뚝부착형으로 나누어지며 측정원리에 따라 화학발광법, 적외선흡수법, 자외선흡수법 및 정전위전해법 등으로 분류할 수 있다.

4.0 성능 및 성능시험방법

4.1 성능

4.1.1 측정범위

ES 01901.1의 1.1을 따른다.

4.1.2 검출한계

5 ppm 이하로 한다.

4.1.3 기타

이외의 성능에 대하여는 ES 01911.1에 따른다.

4.1.4 성능시험방법

성능시험방법은 ES 01911.1에 따른다.

5.0 장치의 구성

연속자동측정기는 시료채취부, 분석계 및 데이터처리부 등으로 구성되어 있다.

5.1 시료채취부

시료채취부는 ES 01111의 연속분석계를 쓰는 경우와 같다.

5.2 분석계

5.2.1 화학발광분석계

5.2.1.1 원리

일산화질소와 오존이 반응하면 이산화질소가 생성되는데 이때 (590 ~ 875) nm에 이르는 폭을 가진 빛 (화학발광)이 발생한다. 이 발광강도를 측정하여 시료가스 중 일산화질소 농도를 연속적으로 측정한다. 질소산화물 농도는 시료가스를 환원장치를 통과시켜 이산화질소를 일산화질소로 환원한 다음 위와 같이 측정하여 구한다.

5.2.1.2 분석계의 구성

그림 1과 같이 유량제어부, 반응조, 검출기, 오존발생기 등으로 구성되어 있다.

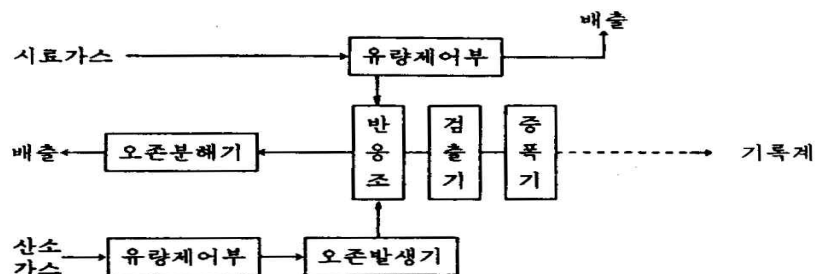


그림 1. 화학발광분석계

5.2.1.2.1 유량제어부

시료가스 유량제어부와 오존가스 유량제어부가 있으며 이들은 각각 저항관, 압력조절기, 니들밸브, 면적유량계, 압력계 등으로 구성되어 있다.

5.2.1.2.2 반응조

시료가스와 오존가스를 도입하여 반응시키기 위한 용기로서 이 반응에 의해 화학발광

이 일어나게 된다. 내부압력조건에 따라 감압형과 상압형이 있다.

5.2.1.2.3 검출기

화학발광을 선택적으로 투과시킬 수 있는 광학필터가 부착되어 있으며 발광도를 전기 신호로 변환시키는 역할을 한다.

5.2.1.2.4 오존발생기

산소가스를 오존으로 변환시키는 역할을 하며, 에너지원으로써 무성방전관 또는 자외선발생기를 사용한다.

5.2.2 적외선 흡수분석계

5.2.2.1 시료채취형

ES 01204의 비분산적외선분광분석법에 따른다.

5.2.2.2 굴뚝부착형

5.2.2.2.1 원리

비분산적외선 (5.25 μm)을 굴뚝내부에 조사하고 수광부와 검출기 사이에 대조셀과 개스필터 상관셀이 교대로 오도록 한다. 입사광은 굴뚝내부를 통과한 후 반대편에 있는 반사경에 의해 반사되어 다시 수광부쪽으로 돌아온다. 이때 대조셀로는 일산화질소에 의해 감쇄된 빛에너지 (S)와 분진을 비롯한 공존물질에 의해 감쇄된 바탕빛 에너지 (B)의 합을 측정하고 개스필터 상관셀로는 바탕빛에너지 만을 측정한다. 이 측정값들로부터 $\frac{(S+B)-B}{B}$ 즉 $\frac{S}{B}$ 를 구하고 미리 교정용 스펠셀과 20 %셀로 구한 $\frac{S}{B}$ 대 일산화질소농도 검정곡선에 대입하여 시료중 일산화질소의 농도를 구한다.

단, 배출가스중 이산화질소의 분율이 질소산화물의 10 %를 넘는 시설에 대해서는 이산화질소농도를 별도로 (3.4 μm 의 적외선광을 이용한다) 구하고 그 농도를 합한다.

5.2.1.2.2 분석계 구성

이 분석계는 그림 2에서 보는 바와 같이 광원, 광학계, 개스셀 터릿 및 검출기 등으로 이루어져 있다. 또한 이 장치는 원격조정을 할 수 있는 중앙측정조정장치를 갖추고 있다.

5.2.1.2.2.1 광원

5.25 μm 전후의 일정한 폭을 가진 비분산적외선광을 발생시킬 수 있는 광원이어야 한다.

5.2.1.2.2.2 광학계

렌즈, 프리즘, 수광부용반사경, 반사경, 교정용반사경으로 이루어진다.

5.2.1.2.2.3 개스셀 터릿 (Gascell Turret)

한 가지 가스상 오염물질에 대해 4개의 셀 (1 조)이 필요하며 한 터릿은 두 가지 가스상 오염물질을 측정할 수 있도록 만들어져 있다. 각조의 셀은 개스필터상관셀 (Gas filter correlation cell), 대조셀, 교정용 스펙셀, 약 20 % 교정용셀 등으로 구성되어 있다. 개스필터상관셀과 대조셀은 공존하는 먼지, 액적 그리고 광학계의 오염 등에 의한 빛의 감쇄현상을 보정하기 위한 셀이며 나머지는 검정곡선을 작성하기 위한 셀이다. 개스필터상관셀에는 일산화질소가 최대흡광도를 나타낼 수 있을 정도의 높은 농도로 채워져 있으며 대조셀에는 질소가 채워져 있다.

5.2.1.2.2.4 검출기

적외선 광에 대해 강도가 높은 광전관 또는 광전자증배관을 사용한다.

5.2.1.2.2.5 중앙측정조정장치

측정기의 작동을 조정하는 장치로서 지시계, 키-판, 디지털 및 아날로그 기록계로 이루어져 있다.

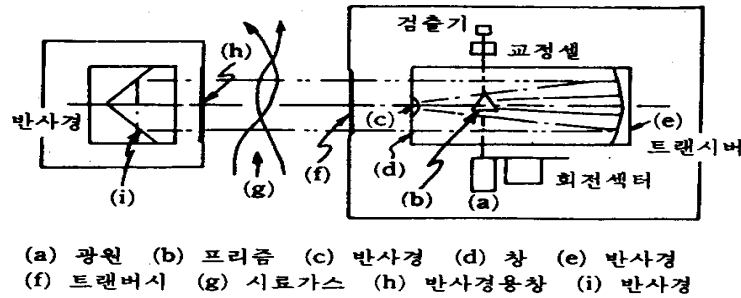


그림 2. 굴뚝부착형 비분산 적외선 분석계의 구성

5.2.3 자외선흡수 분석계

5.2.3.1 원리

일산화질소는 (195 ~ 230) nm, 이산화질소는 (350 ~ 450) nm부근의 자외선을 흡수하는 성질을 이용한다. 질소산화물의 농도를 구하기 위하여 일산화질소와 이산화질소의 농도를 각각 측정하여 그것들을 합하는 방식 (다성분합산방식)과 시료가스 중 일산화질소를 이산화질소로 산화시킨 다음 측정하는 방식 (산화방식)이 사용되고 있다.

5.2.3.2 분석계 구성

그림 2와 같이 다성분합산형 (또는 분산형)과 산화형 (비분산형)이 있으며, 광원, 분광기, 광학필터, 시료셀, 검출기, 합산증폭기, 오존발생기 등으로 이루어져 있다.

5.2.3.2.1 광원

중수소방전관 또는 중압수은 등을 사용한다.

5.2.3.2.2 분광기

프리즘과 회절격자 분광기 등을 이용하여 자외선 영역 또는 가시광선영역의 단색광을 얻는데 사용된다.

5.2.3.2.3 시료셀

시료가스가 연속적으로 흘러갈 수 있는 구조로 되어 있으며 그 길이는 (200 ~ 500) mm이다. 셀의 창은 석영판과 같이 자외선 및 가시광선이 투과할 수 있는 재질이어야 한다.

5.2.3.2.4 광학필터

특정파장 영역의 흡수나 다층박막의 광학적 간섭을 이용하여 자외선 영역 또는 가시광선영역의 일정한 폭을 갖는 빛을 얻는데 사용한다.

5.2.3.2.5 검출기

자외선 및 가스광선에 대하여 감도가 좋은 광전자증배관 또는 광전관이 이용된다.

5.2.3.2.6 합산증폭기

신호를 증폭하는 기능과 일산화질소 측정과장에서 아황산가스의 간섭을 보정하는 기능을 가지고 있다. 아황산가스의 간섭을 보정하는 원리는 ES 01904.1a (이산화황)의 분산방식의 원리와 유사하다.

5.2.3.2.7 오존발생기

5.2.1과 같다.

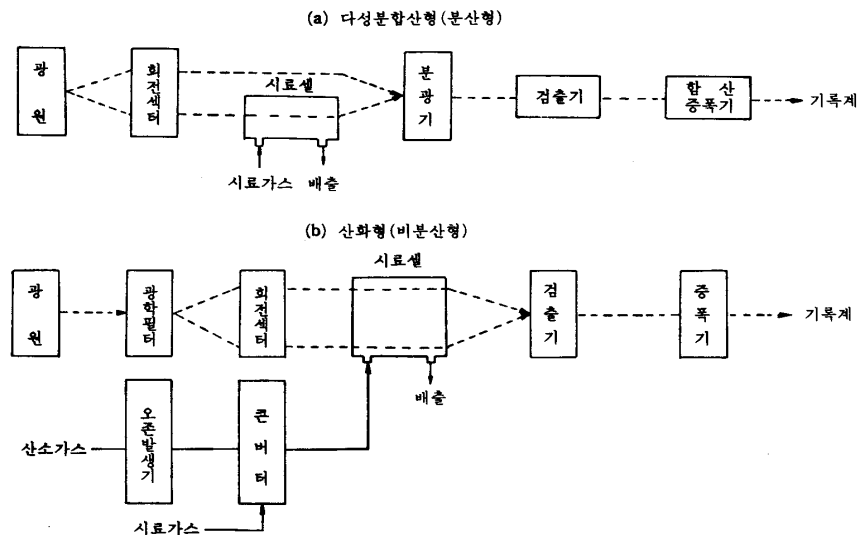


그림 3. 자외선흡수 분석계

5.2.4 정전위전해 분석계

5.2.4.1 원리

가스투과성 격막을 통하여 전해질 용액에 시료가스 중의 질소산화물을 확산 흡수시키고 일정한 전위 (이산화황의 경우와 전위는 다르다)의 전기에너지를 부가하면 질산이온으로 산화된다. 이때 생성되는 전해전류는 온도가 일정할 때 시료가스 중 질소산화물의 농도에 비례한다.

5.2.4.2 분석계 구성

정전위전해 분석계는 크게 나누어 전해셀과 정전위전원 그리고 증폭기로 이루어져 있다.

5.2.4.2.1 전해셀

5.2.4.2.1.1 가스투과성 격막

전해셀 안에 들어있는 전해질의 유출이나 증발을 막고 가스투과성 성질을 이용하여

간섭성분의 영향을 저감시킬 목적으로 사용하는 4불화에틸렌 수지막 또는 폴리에틸렌막이다.

5.2.4.2.1.2 작업전극

전해질 안으로 확산흡수된 질소산화물이 전기에너지에 의해 산화될 때 그 농도에 대응하는 전해전류를 발생하는 전극으로 백금전극, 금전극, 팔라듐전극 또는 인듐전극 등이 사용된다.

5.2.4.2.1.3 대전극

전해셀 안에서 작업전극과 한 쌍으로 전기회로를 이루며 질소산화물을 정전위전해하기 위하여 필요한 산화전위를 작업전극에 가할 때 기준으로 삼는 전극이다. 망간 또는 망간화합물 전극, 납 또는 납화합물 전극 등이 사용된다.

5.2.4.2.1.4 전해액

가스투과성 격막을 통과한 가스를 흡수하기 위한 용액으로 약 0.5 M 황산용액을 사용한다.

5.2.4.2.2. 정전위전원

작업전극에 일정한 전위를 부가하기 위한 직류전원 (예를 들면 1.3 V 수은전지) 이다.

5.3 데이터 처리부

ES 01904.1 5.3에 따른다.

6.0 측정조작

연속자동측정기 사용설명서에 따라 측정기를 설치하고 측정준비를 한 다음 질소산화물 농도를 측정한다.