

굴뚝연속자동측정기기 이산화황

2021

(SO₂-Automated Measuring Method in stack)

1.0 적용범위

이 시험방법은 굴뚝배출가스 중 이산화황을 연속적으로 자동측정하는 방법에 관하여 규정한다.

2.0 용어정의

본 시험방법에서 사용되는 용어의 의미는 다음과 같으며, 이 이외의 것은 ES 01307.1 (배출가스 중 황산화물 - 자동측정법)에 따른다.

2.1 교정가스

공인기관의 보정치가 제시되어 있는 표준가스로 연속자동측정기 최대눈금치의 약 50 %와 90 %에 해당하는 농도를 갖는다. (90 % 교정가스를 스펠가스라고 한다.)

2.2 제로가스

정제된 공기나 순수한 질소 (순도 99.999 % 이상)를 말한다.

2.3 검출한계

제로드리프트의 2 배에 해당하는 지시치가 갖는 이산화황의 농도를 말한다.

2.4 교정오차

교정가스를 연속자동측정기에 주입하여 측정한 분석치가 보정치와 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서, 그 수치가 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.5 상대정확도

굴뚝에서 연속자동측정기를 이용하여 구한 이산화황의 분석치가 ES 01307.1 황산화물 시험방법 (이하 주시험법이라 한다)으로 구한 분석치와 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서 그 수치가 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.6 제로드리프트

연소자동측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 제로가스를 일정시간 흘려준 후 발생한 출력신호가 변화한 정도를 말한다.

2.7 스펠드리프트

스펜가스를 일정시간 동안 흘려준 후 발생한 출력신호가 변화한 정도를 말한다.

2.8 응답시간

시료채취부를 통하지 않고 제로가스를 연속자동측정기의 분석부에 흘려주다가 갑자기 스펠가스로 바뀌어서 흘려준 후, 기록계에 표시된 지시치가 스펠가스 보정치의 95 %에 해당하는 지시치를 나타낼 때까지 걸리는 시간을 말한다.

2.9 시험가동시간

연속자동측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.10 점 (Point) 측정시스템

굴뚝 또는 덕트 단면 직경의 10 % 이하의 경로 또는 단일점에서 오염물질 농도를 측정하는 배출가스 연속자동측정시스템

2.11 경로 (Path) 측정시스템

굴뚝 또는 덕트 단면 직경의 10 % 이상의 경로를 따라 오염물질 농도를 측정하는 배출가스 연속자동측정시스템

2.12 보정

보다 참에 가까운 값을 구하기 위하여 관독값 또는 계산값에 어떤 값을 가감하는 것, 또는 그 값

2.13 편향 (Bias)

계통오차. 측정결과에 치우침을 주는 원인에 의해서 생기는 오차

2.14 시료채취 시스템 편기

농도를 알고 있는 교정가스를 시료채취관의 출구에서 주입하였을 때와 측정기에 바로 주입하였을 때 측정기 시스템에 의해 나타나는 가스 농도의 차이.

2.15 퍼지 (Purge)

시료채취관에 축적된 입자상 물질을 제거하기 위하여 압축된 공기가 시료채취관의 안에서 밖으로 불어내어지는 동안 몇몇 시료채취형 시스템에 의해 주기적으로 수행되는 절차.

2.16 직선성

입력신호의 농도변화에 따른 측정기 출력신호의 직선관계로부터 벗어나는 정도.

3.0 측정방법의 종류

측정원리에 따라 용액전도율법, 적외선흡수법, 자외선흡수법, 정전위전해법 및 불꽃광도법 등으로 분류할 수 있다.

4.0 성능 및 성능 시험방법

4.1 성능

4.1.1 측정범위

ES 01901.1의 1.1을 따른다.

4.1.2 검출한계

5 ppm이하로 한다.

4.1.3 기타

이외의 성능에 대하여는 ES 01911.1 (부록2 무기가스상-굴뚝배출가스에서 연속자동 측정방법)에 따른다.

4.2 성능시험방법

4.2.1 측정범위

스팬가스를 연속자동 측정기에 주입하여 측정할 때 최대 눈금치의 약 90 %에 해당하는 지시치를 나타내는 지를 확인한다.

4.2.2 검출한계

교정가스를 연속자동측정기에 주입하여 지시치를 읽는다. 제로가스를 주입하여 제로

드리프트를 구한 후 그 두 배에 해당하는 이산화황의 농도를 교정가스의 농도와 지시치의 관계로부터 비례식을 계산한다.

4.3 상대정확도

ES 01911.1a 에 따른다. 단, 배출가스 중 황산미스트 (SO_3 를 포함하여)의 분율이 전 황산화물의 10 %를 넘는 시설에 대하여는 주시험법으로 분석할 때 환경부장관이 인정하는 방법으로 시료를 채취한다.

4.4 기타

이외의 성능시험방법은 ES 01911.1에 따른다.

5.0 장치구성

연속자동측정기는 시료채취부, 분석계, 지시기록계 및 데이터 전송부 등으로 구성되어 있다. 그 일예를 그림 1에 표시하였다.

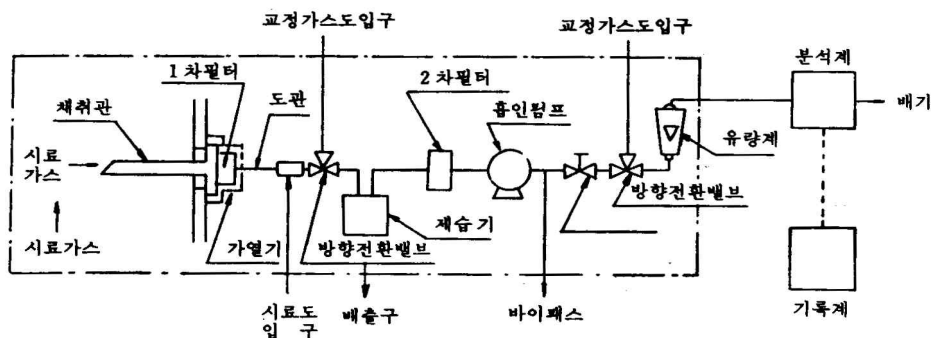


그림 1. 측정기의 구성

5.1 시료채취부

시료채취부는 ES 01111 연속분석계를 쓰는 경우와 같다.

5.2 분석계

5.2.1 용액전도율분석계

5.2.1.1 원리

시료가스를 황산산성 과산화수소수 흡수액에 도입하면 이산화황은 과산화수소수에 의해 황산으로 산화되어 흡수된다. 이때 황산의 생성으로 인하여 흡수액의 전도율이 증가하게 되는데, 이 전도율의 증가는 시료가스 중의 이산화황의 농도에 비례한다.

5.2.1.2 분석계 구성

용액전도율 분석계는 비교전극, 측정전극, 가스흡수부, 흡수액 전달펌프, 흡수액용기, 흡수액 등으로 이루어져 있다. 그 예를 그림 2에 표시하였다.

5.2.1.2.1 비교전극

시료가스를 도입하기 전의 흡수액에 대한 전도율을 측정하기 위한 것으로 백금전극을 사용한다.

5.2.1.2.2 측정전극

시료가스중의 이산화황을 흡수액에 흡수시킨 후 그것의 전도율을 측정하기 위한 것으로 백금전극을 사용한다.

5.2.1.2.3 가스흡수부

흡수액과 시료가스를 각각 일정한 유량으로 도입하여 시료가스중의 이산화황을 채취하기 위한 곳으로 경질유리로 만들어져 있다.

5.2.1.2.4 흡수액전달펌프

흡수액용기로부터 흡수액을 일정한 유속으로 전달하기 위한 것으로 흡수액과 접촉하

고 있는 부분은 흡수액에 의해 부식되지 않고 또한 흡수액을 변질시키지 않는 재질로 되어 있어야 한다.

5.2.1.2.5 흡수액 용기

흡수액에 의해 부식되지 않으며 동시에 흡수액을 변질시키지 않는 재질의 것이어야 한다.

5.2.1.2.6 흡수액

연속자동측정기 설명서에 기록되어 있는 농도의 황산산성과산화수소수용액으로 한다.

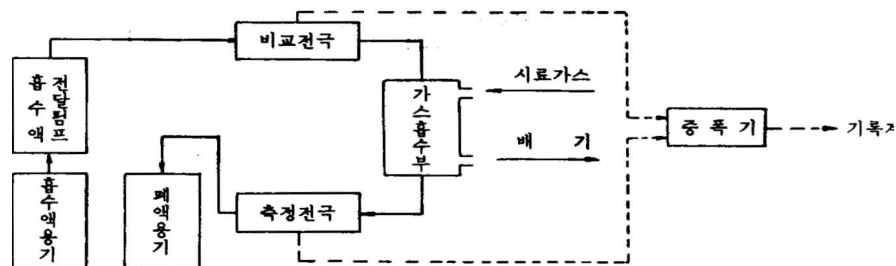


그림 2. 용액전도율 분석계

5.2.2 적외선흡수분석계

ES 01204 비분산적외선분광분석법에 따른다.

5.2.3 자외선 흡수분석계

5.2.3.1 원리

자외선흡수분석계에는 분광기를 이용하는 분산방식과 이용하지 않는 비분산방식이 있으며 그 구성은 각각 그림 3과 같다. 분산방식에서는 287 nm에서의 이산화황과 이산화질소의 흡광도를 그리고 380 nm에서 이산화질소의 흡광도를 측정하고 물흡광계수와 농도 및 흡광도로 표시된 2원 1차 연립방정식에 대입하여 이산화황의 극대흡수파장인 287 nm에서의 이산화질소의 간섭을 보정한다. 287 nm에서 구한 이산화황만

의 흡광도를 미리 작성한 검정곡선에 대입하여 그 농도를 구한다. 또한 비분산방식에서는 수은램프로부터 나온 빛을 둘로 나누어 두 개의 광학필터를 통과시킨다. 이렇게 하여 하나의 필터로 부터는 (280 ~ 320) nm의 광을 다른 하나로부터는 (540 ~ 570) nm의 광을 시료셀에 조사한 다음, 전자는 측정광으로 하고 후자는 비교광으로 하여 흡광도를 측정하고 그 차를 시료가스중 이산화황의 흡광도로 한다. 이것을 미리 작성한 검량선에 대입하여 시료가스중 이산화황의 농도를 구한다.

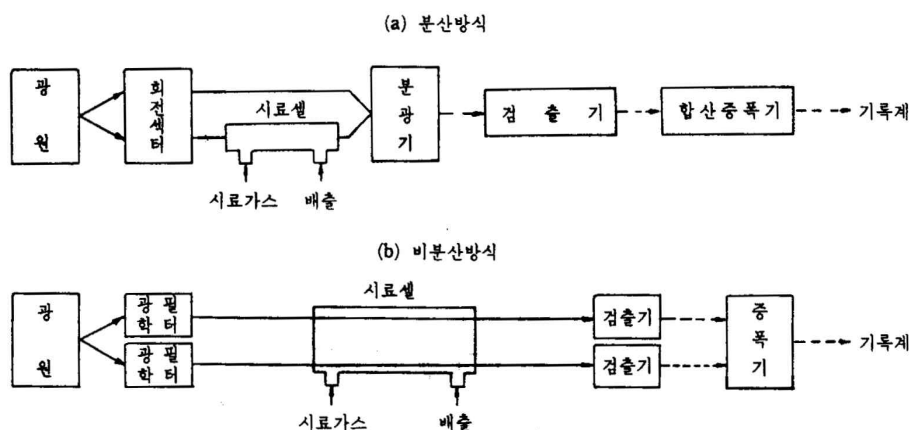


그림 3. 자외선흡수분석계

5.2.3.2 분석계 구성

자외선흡수분석계는 광원, 분광기, 광학필터, 시료셀, 검출기 등으로 이루어져 있다.

5.2.3.2.1 광원

중수소방전관 또는 중압수은등이 사용된다.

5.2.3.2.2 분광기

프리즘 또는 회절격자분광기를 이용하여 자외선영역 또는 가시광선영역의 단색광을 얻는데 사용된다.

5.2.3.2.3 광학필터

특정파장 영역의 흡수나 다층박막의 광학적 간섭을 이용하여 자외선에서 가시광선 영

역에 이르는 일정한 폭의 빛을 얻는데 사용된다.

5.2.3.2.4 시료셀

시료셀은 (200 ~ 500) mm의 길이로 시료가스가 연속적으로 통과할 수 있는 구조로 되어 있다. 셀의 창은 석영판과 같이 자외선 및 가시광선이 투과할 수 있는 재질로 되어 있어야 한다.

5.2.3.2.5 검출기

자외선 및 가시광선에 감도가 좋은 광전자증배관 또는 광전관이 이용된다.

5.2.4 정전위전해분석계

5.2.4.1 원리

이산화황을 전해질에 흡수시킨 후 전기화학적 반응을 이용하여 그 농도를 구한다. 전해질에 흡수된 이산화황은 작용전극에 일정한 전위의 전기에너지를 가하면 황산이온으로 산화되는데 이때 발생하는 전해전류는 온도가 일정할 때 흡수된 이산화황 농도에 비례한다.

5.2.4.2 분석계 구성

정전위전해 분석계는 그림 4와 같이 크게 나누어 전해셀과 정전위전원 그리고 증폭기로 구성되어 있다.

5.2.4.2.1 전해셀

5.2.4.2.1.1 가스투과성격막

전해셀 안에 들어 있는 전해질의 유출이나 증발을 막고 가스투과성 성질을 이용하여 간섭성분의 영향을 저감시킬 목적으로 사용하는 폴리에틸렌 고분자격막이다.

5.2.4.2.1.2 전해질 안으로 확산흡수 된 이산화황이 전기에너지에 의해 산화될 때 그 농도에 대응하는 전해전류가 발생하는 전극으로 백금전극, 금전극, 팔라듐전극 또는 인듐전극 등이 사용된다.

5.2.4.2.1.3 전해셀 안에서 작업전극과 한 쌍으로 전기회로를 이루며 이산화황을 정전위전해 하는데 필요한 산화전극을 작업전극에 가할 때 기준으로 삼는 전극이다. 백금전극, 니켈 또는 니켈화합물전극, 납 또는 납화합물전극 등이 사용된다.

5.2.4.2.1.4 전해액

가스투과성 격막을 통과한 가스를 흡수하기 위한 용액으로 약 0.5 mol/L 황산용액으로 사용한다.

5.2.4.2.2 정전위전원

작업전극에 일정한 전위의 전기에너지를 부가하기 위한 직류전원으로 수은전지가 이용된다.

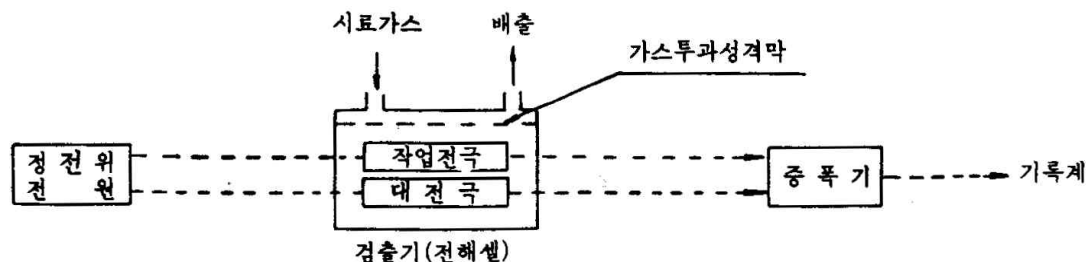


그림 4. 정전위전해분석계

5.2.5 불꽃광도 분석계

5.2.5.1 원리

환원선 수소불꽃에 도입된 이산화황이 불꽃 중에서 환원될 때 발생하는 빛 가운데 394 nm부근의 빛에 대한 발광강도를 측정하여 연도배출가스 중 이산화황 농도를 구

한다. 이 방법을 이용하기 위해서는 불꽃에 도입되는 이산화황 농도가 (5 ~ 6) μ g/min이하가 되도록 시료가스를 깨끗한 공기로 희석해야 한다.

5.2.5.2 분석계의 구성

그림 6과 같이 유량제어부, 희석부, 불꽃부, 검출부로 이루어져 있다.

5.2.5.2.1 유량제어부

희석가스, 연료가스 및 조연가스의 유량을 조절하기 위한 부분으로 압력조정기, 저항관, 니들밸브 및 유량계 등으로 구성되어 있다.

5.2.5.2.2 희석부

깨끗한 공기 또는 질소가스를 이용하여 시료가스를 일정 비율로 희석하는 부분이다.

5.2.5.2.3 불꽃부

연료가스, 조연가스, 시료가스, 연소노즐, 점화기구, 소염검지기 등으로 구성되어 있으며 환원성 수소불꽃을 발생하게 된다.

5.2.5.2.4 검출부

광전자증배관, 394 nm부근에 극대흡수파장을 갖는 광학필터 단열창, 냉각기 등으로 이루어져 있으며 불꽃으로부터 발생하는 394 nm 부근의 광량을 측정한다.

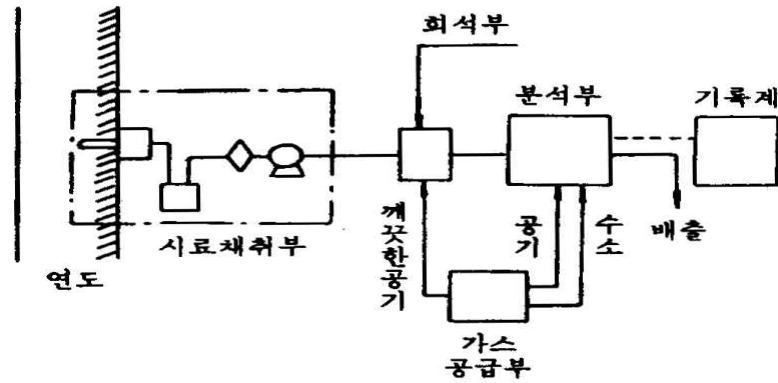


그림 5. 불꽃광도분석계

5.3 데이터 처리부

데이터처리부는 기록계 및 전송부로 이루어져 있다. 데이터 전송부는 연속자동측정기를 이용하여 얻은 데이터를 온라인으로 굴뚝자동감시체제에 연결 전송할 수 있어야 한다. 이러한 굴뚝자동감시체제에 관한 구성은 ES 01914.1a 와 같다.

6.0 측정조작

연속자동측정기의 사용설명서에 따라 측정기를 설치하고 측정준비를 한 다음 이산화황 농도를 측정한다.