

굴뚝연속자동측정기기 메탄 -

2022

적외선흡수분광법

(Methane - Automated Measuring Method in stack -
Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험법은 굴뚝 (굴뚝, 덕트 등 이하 “굴뚝”이라 한다)에서 배출되는 배출가스 중 메탄을 연속적으로 자동 측정하는 방법에 관하여 규정한다. 메탄의 특정 파장 적외선을 흡수하는 특성을 이용하여 굴뚝 배출가스 중 메탄 농도를 연속자동 측정하는 방법에 대한 정확성과 통일성을 갖추도록 함을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험법은 적외선 영역에서 고유 파장 대역의 흡수 특성을 갖는 굴뚝 배출가스 중 메탄의 농도 측정에 적용한다.

1.2.2 이 시험법은 적외선흡수분광기를 이용하여 굴뚝 건조배출가스 중 메탄의 농도를 연속적으로 측정하는데 적용한다.

1.2.3 이 시험법에서의 배출가스 중에 존재하는 메탄 농도의 측정범위는 0 ppm ~ 500 ppm 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 입자상 물질

시료 도입부에서 입자 필터 (0.3 μm 이하)에 의해 제거되지 않는 경우 시료 배관과

분석부에 축적되어 메탄 측정에 대해 영향을 미칠 수 있다. 이들 물질의 영향을 최소화하기 위하여 시료채취부 전단에 입자 필터를 설치하여야 한다. 입자 필터의 재질은 유리섬유, 셀룰로오스 섬유 또는 합성수지계 필터 등을 사용한다.

1.3.2 수분

굴뚝 배출가스는 대부분 수분을 포함하고 있다. 정확한 메탄의 농도를 측정하기 위해서는 시료의 수분을 제거하여야 한다. 적외선흡수분광기를 이용한 굴뚝 시료 연속자동측정시 전단에 수분제거장치를 연결하여 수분이 제거된 시료를 측정해야 한다. 만약, 수분이 제거되지 않았다면 수분 함량을 구하고 이를 보정 해주어야 한다.

2.0 용어 정의

본 시험방법에서 사용되는 용어는 ES 13000 총칙 2.9 관련 용어·단어와 ES 13204 적외선흡수분광법 2.0 용어 정의를 따른다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 메탄 측정장치

3.1.1 시료 도입부

3.1.1.1 시료 도입부 및 배관

3.1.1.1.1 시료 도입부 끝의 모양은 먼지 등의 혼입이 적은 구조로 한다.

3.1.1.1.2 구조와 크기는 유량, 기계적 강도, 펌프의 능력, 청소의 용이함 등을 고려한다.

3.1.1.1.3 재질은 메탄에 대해 비활성 물질로 만든 것을 사용한다.

3.1.1.1.4 먼지 등의 혼입 방지를 위하여 시료 도입부에 여과재를 넣는다.

3.1.1.1.5 배관을 청소하거나 교체 시에는 배관 안쪽의 응축을 막기 위해 주위 조건과 평형을 유지하기 위한 시간이 필요하다.

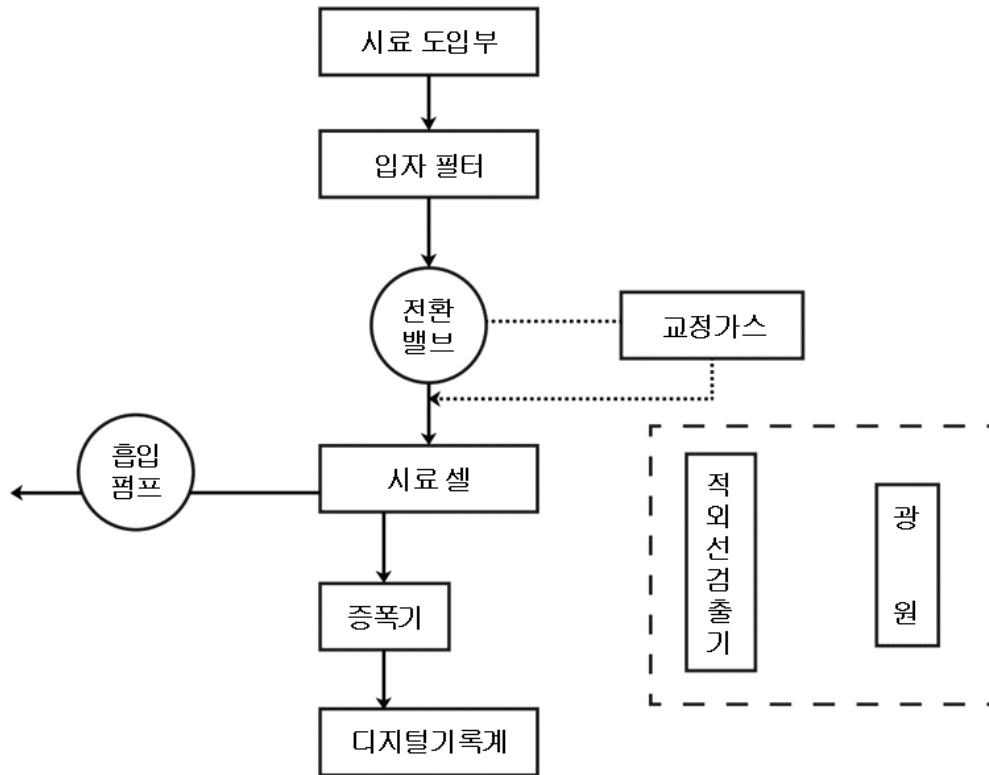


그림 1. 적외선흡수분광기를 이용한 메탄 굴뚝연속측정장치 구성도 (예)

3.1.1.2 입자 필터

입자 필터는 유로의 막힘과 시료 셀의 오염에 의한 측정 오차의 발생 등, 분석기의 성능에 영향을 미칠 수 있는 시료 중에 함유되어있는 먼지 등 입자상물질을 제거하기 위해 필요하다. 유리섬유, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene), 셀룰로오스 섬유 또는 합성수지제의 원통 및 원판 입자 필터를 사용한다.

3.1.1.3 유량 및 압력 조절기 (orifice)

전환 밸브에 해당하는 부분으로 분석부로 들어가는 시료의 유량 및 압력을 일정하게 조절하고 유지하기 위한 것으로서, 시료에 접촉하는 부분에는 메탄에 대해 비활성 물질로 만든 것을 사용한다.

3.1.1.4 흡입펌프 (pump)

시료 셀을 통해 필요한 시료 흐름을 흡입하기 위한 것으로 여과재에 먼지가 부착되어 통기 저항이 증가하여도 측정기기에 알맞은 유량이 유지되도록 흡인력에 여유가 있는 펌프를 사용한다.

3.1.2 시료 분석부

3.1.2.1 시료 셀 (sample cell)

시료 중의 메탄에 의해서 하나의 특정 파장에서의 적외선만을 흡수시키기 위한 셀이다. 메탄에 대한 비활성 물질로 구성된 것이어야 한다. 셀 안의 공기 온도와 압력 및 유량을 측정할 수 있도록 만들어야 한다.

3.1.2.2 적외선 광원

광원은 원칙적으로 니크롬선, 탄화규소 등 저항체에 전류를 흘려 가열한 것을 사용한다.

3.1.2.3 검출기 (detector)

검출기는 적외선을 흡수하고 시료 중의 메탄 성분 농도에 대응하는 신호를 발생한다. 주로 초전형 검출기, 반도체 검출기, 광음향 검출기 등으로 한다.

3.1.2.4 증폭기

증폭기는 검출기로부터의 아주 작은 신호를 증폭하는 것으로서, 지시계를 동작시키고 전송에 필요한 레벨까지 증폭할 수 있는 것이어야 한다.

3.1.2.5 푸리에 변환부

간섭 도형의 아날로그 신호를 스펙트럼으로 변환하기 위한 푸리에 변환 기능을 가진다.

3.1.3 데이터 처리부

데이터 처리부는 기록계 및 전송부로 이루어져 있다. 데이터 전송부는 연속자동측정기를 이용하여 얻은 데이터를 온라인으로 굴뚝자동감시체제에 연결 전송할 수 있

어야 한다. 이러한 굴뚝자동감시체제에 관한 구성은 그림 2와 같다.

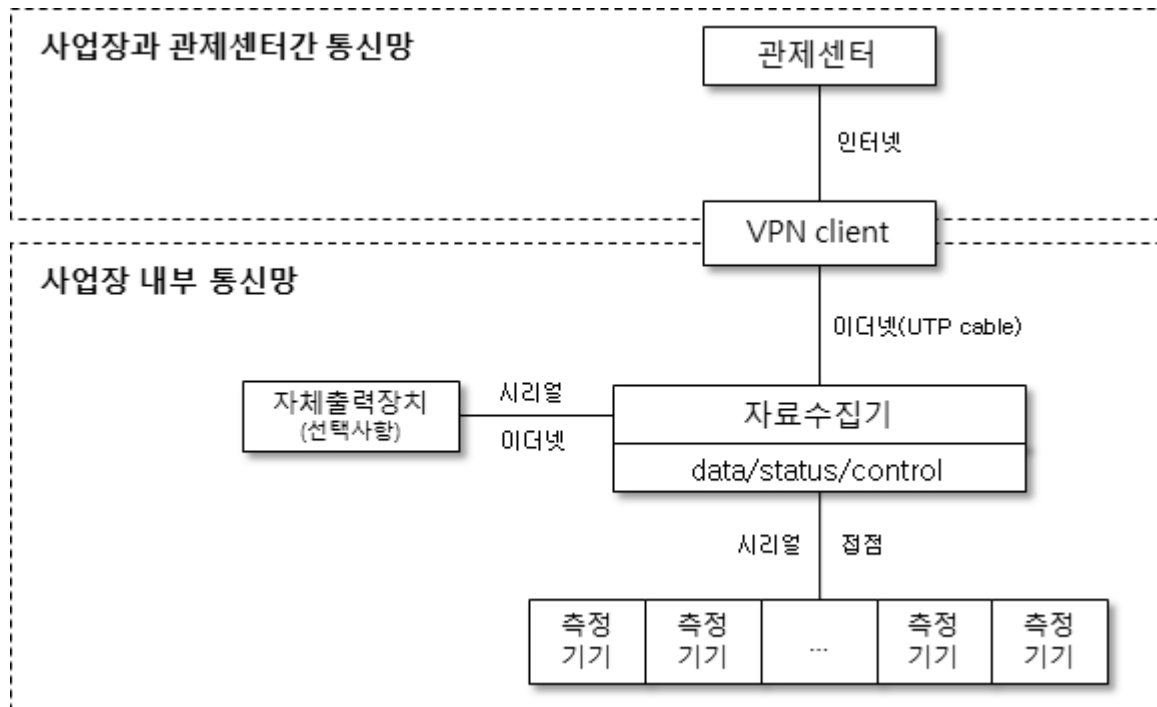


그림 2. 굴뚝 감시체제 기본 구성도 (예)

3.2 성능

적외선흡수분광기의 메탄 분석방법은 주시험법인 배출가스 중 메탄 - 가스크로마토 그래피와 비교하여 다음의 최소 성능 사양에 적합해야 한다.

3.2.1 교정오차는 측정범위의 5.0 % 이하이어야 한다.

3.2.2 상대정확도는 주시험법에 대하여 적외선흡수분광법의 20 % 이하이어야 한다.

3.2.3 응답시간은 최대 5분 이하이어야 한다.

3.2.4 재현성은 최대눈금치의 2 % 이하이어야 한다.

3.2.5 배출가스 유량에 대한 안전성은 최대눈금치의 2 % 이하이어야 한다.

3.2.6 편향시험은 측정범위의 5 % 이하이어야 한다.

3.3 교정 장치

제로가스 및 스패가스를 이용하여 측정기기의 교정이 가능하여야 하며, 지시부의 오차를 교정할 수 있어야 한다.

3.3.1 방향전환 밸브 (three-way valve)

시료 공기의 유로를 혼합 챔버로 변환시키는 밸브로서, 전자 전환 밸브 등을 사용한다.

3.3.2 혼합 챔버

혼합 챔버는 메탄 표준가스를 희석하여 교정 농도를 만드는 경우에 필요하다.

3.3.3 유량 조절기 (MFC, mass flow controller)

유량 조절기는 교정가스로부터의 유량을 조정하고 조절할 수 있는 장치이다. 교정하는 데 희석 방법을 사용하고자 한다면 두 개의 장치가 필요하다. 희석하는 데 쓰이는 조절기는 ± 1 % 안에서 조절할 수 있어야 한다.

4.0 표준물질 (reference material)

4.1 표준가스 (reference gas)

분석할 때 표준이 되는 가스로 농도와 불확도가 확인이 되어있어야 한다. 농도에 대한 인증값의 소급성이 국가표준기관을 통하여 SI 단위로 표시된 가스를 의미한다. 표준가스는 소급성이 명시된 농도의 인증표준물질을 구입하여 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 희석하여 사용한다.

4.2 스패가스 (span gas)

고순도 메탄 표준가스로서, 측정기기 최대 눈금값의 80 % ~ 90 % 농도를 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 조작

시료채취 조작은 다음과 같이 한다.

5.1.1 입자 필터의 상태, 입력시간 및 날짜를 확인한다.

5.1.2 시료 측정 장소별로 고유번호를 부여하여 측정 시 기록 등을 구별한다.

5.1.3 시료 도입부에서 시료의 누출 여부와 측정기기의 유량과 압력을 확인한다.

5.1.4 전원을 넣어 메탄 농도의 지시값이 안정될 때까지 충분히 예열한다.

5.1.5 측정기기의 여러 가동 수치를 바르게 조절하기 위해 제조사의 취급 설명서를 따른다.

5.1.6 시료를 채취하여 기록장치 (차트, 데이터 다운로드 등)로 농도를 기록한다.

5.1.7 시료채취 및 측정 중간에도 측정기기의 상태를 확인하여 고장 등 긴급한 상황 발생 시에는 신속한 조치를 취해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 환경조건

6.1.1 장치의 설치방법은 대기오염공정시험기준 ES 01902.1a 굴뚝연속자동측정기기 설치방법을 참고하여 굴뚝에 설치한다.

6.1.2 주위 온도는 15 °C ~ 30 °C 사이의 임의 온도로서 변화폭은 5 °C 이내이어야 한다.

6.1.3 습도는 상대 습도 60 % 이내이어야 한다.

6.1.4 대기압은 95 kPa ~ 106 kPa의 압력으로서 변화폭은 ± 0.5 % 이내이어야 한다.

6.1.5 전원의 전압 및 주파수의 변동이 적은 곳이어야 한다.

6.1.6 예열 시간은 각 측정기기의 취급 설명서를 따른다.

6.2 측정기기 교정방법

측정기기 교정은 측정기기의 안정성 등 모든 변화를 감지하기 위해 필요하다.

6.2.1 측정기기 및 교정 장치의 전원을 넣어 메탄 농도의 지시값이 안정될 때까지 충분히 예열한다.

6.2.2 제로가스를 설정 유량으로 흐르게 하고, 농도의 지시값이 안정되는 것을 확인한 후, 측정기기의 제로 조정을 한다.

6.2.3 스펠가스를 설정 유량으로 흐르게 하고, 농도의 지시값이 안정되는 것을 확인한 후, 측정기기의 스펠 조정을 한다.

6.3 교정 주기

6.3.1 분광기를 처음 구매했을 때 교정을 수행해야 한다.

6.3.2 감응 특성에 영향을 주는 유지 보수를 했을 때 교정을 수행해야 한다.

6.3.3 각 시료 채취의 전과 후 또는 분석기를 연속적으로 사용하는 경우에는 정기적으로 제로 가스와 스펠 가스로 교정을 수행해야 한다.

6.3.4 제로드리프트와 스펠드리프트가 허용범위를 초과할 때 교정을 수행해야 한다.

6.4 측정기기 성능평가 방법

6.4.1 교정오차

연속자동측정기기에 제로가스와 스펠가스를 주입하여 영점조절과 스펠조절을 한다. 50 % 교정가스를 주입하여 보정치와 오차를 구한다. 같은 방법으로 5 개 이상의 지시값을 구하고 식 1에 따라 교정오차를 계산한다.

$$\text{교정오차 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{교정가스의 농도 보정치}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{(n-1)}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \quad (\text{식 2})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 측정오차 (연속자동측정기기로 구한 농도 - 보정치)의 평균

$C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간

di : 각 측정치의 오차(연속자동측정기기에 의한 측정값 - 보정치)

n : 측정횟수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t 값

6.4.2 상대정확도 (relative accuracy)

대기오염공정시험기준 ES 01111.b 배출가스 중 가스상 물질 시료채취방법에 따라 시료채취관이 연속자동측정기기의 시료채취부 (또는 광로)와 동일선상에 오도록 설치한다. 연속자동측정기기로 가스상 오염물질의 농도를 측정하면서 동시에 ES 13101 굴뚝 배출가스 시료채취방법의 데들러 백 방법 (이하 채취방법)에 따라 시료를 채취한 후 주시험방법인 가스크로마토그래피로 가스상 오염물질의 농도를 구한다. 이때 연속자동측정기기에 의한 측정결과는 채취방법으로 시료를 채취한 시간과 동일한 시간의 평균치로 산출한다. 같은 방법으로 5회 이상 측정치를 구하고 식 3에 따라 상대정확도를 계산한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{주시험법으로 구한 측정치의 평균}} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 측정오차 (연속자동측정기기에 의한 측정값 - 주시험법에 의한 측정값)의 평균

$C.I._{95}$: (식 2)와 같다.

6.4.3 응답시간 (response time)

제로가스를 주입하여 영점조절을 한 후 스펠가스를 주입한다. 스펠가스 보정치의 95 % 값을 출력하는데 소요되는 시간을 기록한다. 같은 방법으로 3 회의 측정값을 얻고 그 평균을 구한다.

6.4.4 재현성 (reproducibility)

정상조건하에서 제로가스와 스펠가스를 번갈아 5 회 이상 측정하여 연속자동측정기의 지시값을 얻으며, 각각의 측정값에 대한 편차를 구하고, 재현성을 식 4에 따라 구한다.

$$\text{재현성 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{최대눈금치}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 각 영점편차 및 교정편차의 평균치

C.I.₉₅ : (식 2)와 같다.

6.4.5 배출가스 유량에 대한 안정성

설정 유량 내에서 스펠가스를 주입하고 지시값이 안정되는 것을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 설정 유량을 +5 % 변화시킨 후, 지시값이 안정된 때의 값을 B라 한다. 다음에 설정유량을 -5 % 변화시킨 후, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. B에서 A를 뺀 값, C에서 A뺀 값을 3 회 이상 반복 측정하여 연속자동측정기기의 지시값을 얻으며, 배출가스 유량에 대한 안정성을 식 5에 따라 구한다. 대기오염공정시험기준 ES 01909.1a 굴뚝연속자동측정기기 배출가스 유량을 참고하여 유량을 구할 수 있다.

$$\text{배출가스 유량에 대한 안정성 (\%)} = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금치}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, $|\bar{d}|$: 각 B - A, C - A의 스펠가스농도의 평균치

6.4.6 편향시험

측정항목의 표준가스를 측정기기에 주입하여 측정한 값 (A)과 시료채취점에서 가장 근접 지점에 표준가스를 주입시켜 측정한 값 (B)에 대하여 식 6으로 오차율을 구한다.

$$\text{오차율 (\%)} = \frac{|\text{측정값(A)} - \text{측정값(B)}|}{\text{측정값(A)}} \times 100 \quad (\text{식 6})$$

7.0 “내용 없음”

8.0 결과 보고

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

8.1 유효숫자 자릿수 표기

측정결과의 수치 뱃음은 한국산업표준 KS Q 5002 (데이터의 통계적해석방법)에 따라서 계산한다. 측정결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 셋째 자리에서 반올림하여 소수점 둘째 자리로 표기한다.

8.2 측정결과의 기록

측정일, 측정기기명, 측정성분, 측정기기의 조작조건, 측정자료의 측정주기, 측정자명, 기타 필요한 사항 등을 기록한다.

9.0 참고 자료

9.1 ES 01111.b, 대기오염공정시험기준 “배출가스 중 가스상 물질 시료채취방법”, 국립환경과학원 (2021)

- 9.2 ES 01902.1a, 대기오염공정시험기준 “굴뚝연속자동측정기기 설치방법”, 국립환경과학원 (2021)
- 9.3 ES 01909.1a, 대기오염공정시험기준 “굴뚝연속자동측정기기 배출가스 유량”, 국립환경과학원 (2021)
- 9.4 KS I ISO 25140, “고정오염원 배출-불꽃 이온화 검출기(FID)를 이용한 메탄 농도 측정 자동화 방법”, 한국산업표준 (2017)
- 9.5 KS I ISO 12039, “고정오염원-일산화탄소, 이산화탄소 및 산소의 측정-자동화 측정시스템의 성능 특성과 교정”, 한국산업표준 (2016)
- 9.6 TS 0202.11, “굴뚝배출가스 연속자동측정기 및 부속기기 - 메탄 (CH₄)”, 국립환경과학원 (2021)
- 9.7 “온실가스 배출권거래제의 배출량 보고 및 인증에 관한 지침”, 환경부 (2021)
- 10.0 “내용 없음”