

배출가스 중 황산화물 - 자동측정법

2021

(Sulfur Oxides in Flue Gas -
SO₂ - Automated Measuring Method)

1.0 개요

이 시험방법은 현장에서 이동형 측정기를 사용하여 굴뚝 배출가스 중 황산화물 (SO₂)을 자동측정하는 방법에 관하여 규정한다.

1.1 적용 가능한 방법

표 1. 적용 가능한 방법

측정	개요
자동측정법 - 전기화학식 (정전위전해법)	정전위전해분석계를 사용하여 시료를 가스투과성격막을 통하여 전해조에 도입시켜 전해액 중에 황산 흡수되는 이산화황을 규정된 산화전위로 정전위전해하여 전해전류를 측정하는 방법이다.
자동측정법 - 용액 전도율법	시료를 과산화수소에 흡수시켜 용액의 전기전도율 (electro conductivity)의 변화를 용액전도율 분석계로 측정하는 방법이다.
자동측정법 - 적외선 흡수법	시료가스를 셀에 취하여 7 300 nm 부근에서 적외선 가스분석계를 사용하여 이산화황의 광흡수를 측정하는 방법이다.
자동측정법 - 자외선 흡수법	자외선흡수분석계를 사용하여 (280 ~ 320) nm 에서 시료 중 이산화황의 광흡수를 측정하는 방법이다.
자동측정법 - 불꽃 광도법	불꽃광도검출분석계를 사용하여 시료를 공기 또는 질소로 묶힌 다음 수소불꽃 중에 도입할 때에 394 nm 부근에서 관측되는 발광광도를 측정하는 방법이다.

1.2 측정범위

0 ppm ~ 1 000 ppm 이하로 한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 간섭물질의 영향은 다음과 같다.

표 2. 측정방법에 따른 간섭물질

측정방법	간섭물질
전기화학식 (정전위전해법)	황화수소, 이산화질소, 염화수소, 탄화수소, 염소
용액 전도율법	염화수소, 암모니아, 이산화질소, 이산화탄소
적외선 흡수법	수분, 이산화탄소, 탄화수소
자외선 흡수법	이산화질소
불꽃 광도법	황화수소, 이황화탄소, 탄화수소, 이산화탄소

1.3.2 수분에 의한 영향

수분에 의한 영향을 최소화하기 위해 시료채취관을 가열하거나, 응축기 및 응축수 트랩을 연결하여 사용한다.

2.0 용어정의

본 시험방법에서 사용되는 용어의 의미는 다음과 같다.

2.1 교정가스

소급성이 명시된 표준가스를 말한다.

2.2 스펠가스

분석계를 교정하기 위하여 사용하는 가스로서 측정범위의 70 % ~ 90 %의 표준가스를 말한다.

2.3 제로가스

분석계를 교정하기 위하여 사용하는 순도가 높고 분석결과에 영향을 주지 않는 가스로서, 0.1 ppm 이하 또는 스펠값의 0.1 % 이하인 고순도 공기를 말한다.

2.4 반복성

동일한 분석계를 이용하여 동일한 측정대상을 동일한 방법과 조건으로 비교적 단시간에 반복적으로 측정하는 경우로써 개개의 측정치가 일치하는 정도를 말한다.

2.5 응답시간

시료채취부를 통하지 않고 제로가스를 측정기의 분석부에 흘려주다가 갑자기 스펠가스로 바뀌서 흘려준 후, 기록계에 표시된 지시치가 스펠가스 보정치의 90 %에 해당하는 지시치를 나타낼 때까지 걸리는 시간을 말한다.

3.0 측정기기 및 기구

3.1 기기의 구성

3.1.1 전기화학식 (정전위전해법)

3.1.1.1 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.

3.1.1.2 분석계 구성

정전위전해 분석계는 그림 1과 같이 크게 나누어 전해셀과 정전위전원 그리고 증폭기로 구성되어 있다.

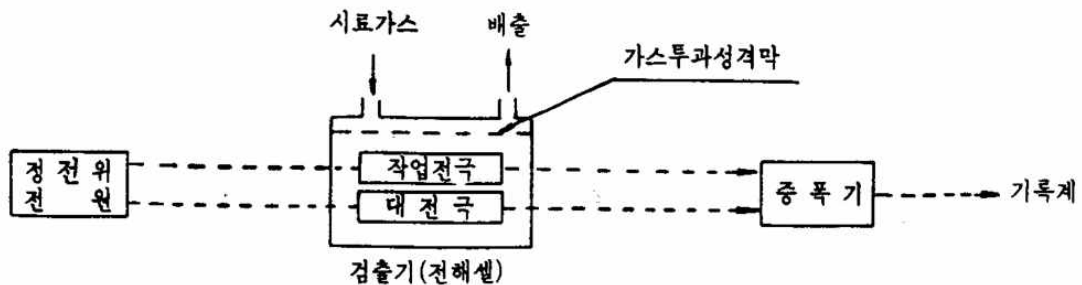


그림 1 정전위전해 분석계

3.1.1.2.1 전해셀

가스투과성격막은 전해셀 안에 들어 있는 전해질의 유출이나 증발을 막고 가스투과성 성질을 이용하여 간접성분의 영향을 저감시킬 목적으로 사용하는 폴리에틸렌 고분자 격막이다. 전해질 안으로 확산흡수된 이산화황이 전기에너지에 의해 산화될 때 그 농도에 대응하는 전해전류가 발생하는 전극으로 백금전극, 금전극, 팔라듐전극 또는 인듐전극등이 사용된다. 전해셀 안에서 작업전극과 한쌍으로 전기회로를 이루며 이산화황을 정전위전해 하는데 필요한 산화전극을 작업전극에 가할 때 기준으로 삼는 전극이다. 백금전극, 니켈 또는 니켈화합물전극, 납 또는 납화합물전극 등이 사용된다. 전해액은 가스투과성 격막을 통과한 가스를 흡수하기 위한 용액으로 약 0.5 mol/L 황산 용액으로 사용한다.

3.1.1.2.2 정전위전원

작업전극에 일정한 전위의 전기에너지를 부가하기 위한 직류전원으로 수은전지가 이용된다.

3.1.2 용액전도율법

3.1.2.1 원리

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

3.1.2.2 분석계 구성

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

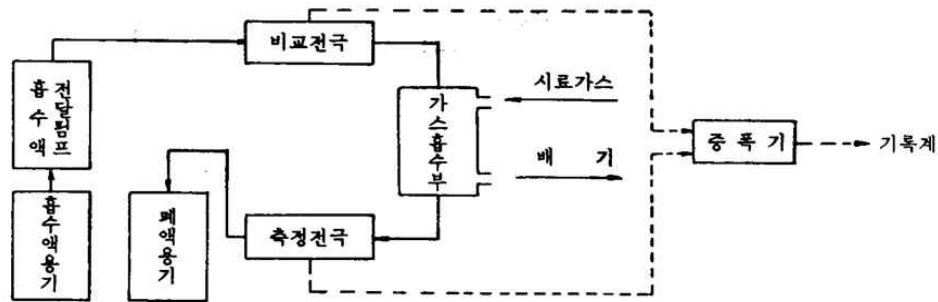


그림 2 용액전도율 분석계

3.1.2.2.1 비교전극

시료가스를 도입하기 전의 흡수액에 대한 전도율을 측정하기 위한 것으로 백금전극을 사용한다

3.1.2.2.2 측정전극

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

3.1.2.2.3 가스흡수부

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

3.1.2.2.4 흡수액 전달펌프

흡수액용기로부터 흡수액을 일정한 유속으로 전달하기 위한 것으로 흡수액과 접촉하

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

3.1.2.2.5 흡수액 용기

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

3.1.2.2.6 흡수액

측정기 설명서에 기록되어 있는 농도의 황산산성과산화수소수용액으로 한다.

3.1.3 적외선 흡수법

ES 01204 비분산적외선분광분석법에 따른다.

3.1.4 자외선 흡수법

3.1.4.1 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 몰흡광계수와 농도 및 흡광도로 표시된 2원 1차 연립방정식에 대입하여 이산화황의 극대흡수파장인 287 nm에서의 이산화질소의 간섭을 보정한다. 287 nm에서 구한 이산화황만의 흡광도를 미리 작성한 검정곡선에 대입하여 그 농도를 구한다. 또한 비분산 방식에서는 수은 램프로부터 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 검정곡선에 대입하여 시료가스 중 이산화황의 농도를 구한다.

3.1.4.2 분석계 구성

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

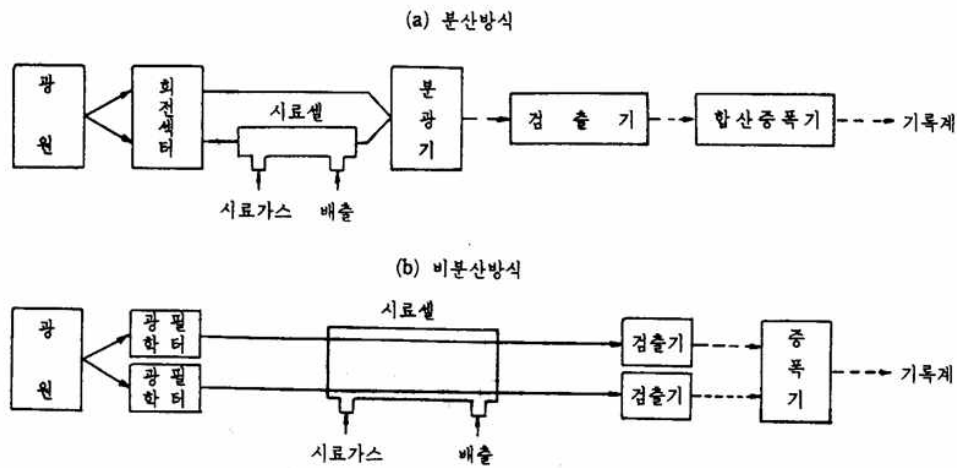


그림 3 자외선흡수 분석계

3.1.4.2.1 광원

중수소방전관 또는 중압수은등이 사용된다.

3.1.4.2.2 분광기

프리즘 또는 회절격자분광기를 이용하여 자외선영역 또는 가시광선영역의 단색광을 얻는데 사용된다.

3.1.4.2.3 광학필터

특정파장 영역의 흡수나 다층박막의 광학적 간섭을 이용하여 자외선에서 가시광선 영역에 이르는 일정한 폭의 빛을 얻는데 사용된다.

3.1.4.2.4 시료셀

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

깨끗한 공기 또는 질소가스를 이용하여 시료가스를 일정 비율로 희석하는 부분이다.

3.1.5.2.3 불꽃부

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

3.1.5.2.4 검출부

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

4.0 시약 및 표준용액 "내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 위치

시료채취점 및 채취위치는 대표적인 시료가 채취되는 점, 예를 들면 가스의 유속이 심하게 변하지 않는 위치를 선정하여야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 측정 전 준비

측정기는 전원을 켜 후 기기 설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

기기 설명서의 교정방법에 따라서 제로가스 및 스펠가스 교정을 수행한다. 교정주기는

원칙적으로 주 1 회 이상으로 한다.

6.3 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며, 측정조건의 변화 (장비 수리, 장비 부품 교체, 기기조건 변화, 측정자의 변경 등) 시에는 수시로 실시한다.

6.3.1 반복성

측정기를 충분히 안정화 시킨 후 제로가스를 도입하여 지시값을 기록하고 스펠가스 (측정범위의 70 % ~ 90 % 범위의 표준가스)를 도입하여 지시값을 기록한다. 이 과정을 5 회 이상 반복하여 다음 식에 따라 제로 및 스펠가스에 대한 반복성 표준편차를 각각 구하여 큰 값으로 한다. 반복성은 측정범위의 ± 2.0 % 이하이어야 한다.

$$\text{반복성 (\%)} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i)^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n C_i)^2}{n-1}}}{\text{측정범위}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, C_i : i 번째 지시값

n : 시험회수

6.3.2 응답시간

측정기를 충분히 안정화 시킨 후 제로가스 및 스펠가스 교정을 실시한다. 제로가스를 도입하여 측정값이 안정된 후 스펠가스를 도입하여 최종 지시값의 90 %에 도달하기까지의 시간을 측정하고, 최종 지시값이 안정된 후 제로가스를 도입하여 최종 지시값의 10 %에 도달하기까지의 시간을 측정하여 큰 값을 응답시간으로 한다. 응답시간은 5 분 이하이어야 한다.

6.3.3 보수점검

정확한 오염도 측정을 위해 각 장치에 대한 정기점검을 실시하여야 한다.

7.0 측정방법

측정기를 사용하여 현장에서 황산화물 농도를 측정하는 경우에는 배출시설의 가동상황을 고려하여 5 분 이상 측정한 5 분 평균값을 계산하고, 이를 3 회 이상 연속 측정하여 3 개의 5 분 평균값을 평균하여 최종 결과값으로 한다.

8.0 결과보고

측정값을 부피농도 단위인 ppm 또는 질량농도 단위인 mg/Sm^3 등으로 나타낼 수 있어야 하며, 외부출력장치를 갖추고 측정값의 증가 신호를 출력할 수 있어야 한다.

8.1 결과의 표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 계산하고 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

9.2 KS B 5354, “배기 가스 중의 이산화황 자동 계측기”, 산업표준심의회, (2018)

9.3 KS I ISO 7935, “고정 오염원 방출 - 이산화황의 농도 측정(자동 측정 방법의 성능 특성)”, 산업표준심의회, (1992)

9.4 JIS B 7981, “Automated measuring systems and analyzers for sulfur dioxide in flue gas”, Japanese industrial standards committee, (2002)

9.5 환경측정기기 정도검사 세부기준, QS 0201.1, “대기배출가스(이산화황, 질소산화물, 일산화탄소, 총탄화수소 및 산소)측정기 및 그 부속기기”, 국립환경과학원, (2014)

9.6 환경측정기기 정도검사 방법, QM 0201.1, “대기배출가스(이산화황, 질소산화물, 일

산화탄소, 총탄화수소 및 산소)측정기 및 그 부속기기", 국립환경과학원, (2014)

9.7 환경측정기기 구조·성능 세부기준, TS 0201.1, "대기배출가스(이산화황, 질소산화물, 일산화탄소, 총탄화수소 및 산소)측정기 및 그 부속기기", 국립환경과학원, (2009)

10.0 부록

표 3. 시험기준 요약표

배출가스 중 황산화물 - 자동측정법 (Sulfur Oxides in Flue Gas - SO ₂ - Automated Measuring Method)	
분자식 및 특징: SO _x , 황과 산소로 이루어진 화합물	
정량범위: (0 ~ 1 000) ppm	
간섭물질: 전기화학식: 황화수소, 이산화질소, 염화수소, 탄화수소, 염소 용액 전도율법: 염화수소, 암모니아, 이산화질소, 이산화탄소 적외선 흡수법: 수분, 이산화탄소, 탄화수소 자외선 흡수법: 이산화질소 불꽃 광도법: 황화수소, 이황화탄소, 탄화수소, 이산화탄소	
시료채취	
방법: 해당 없음	
흡수액: 해당 없음	
흡입속도: 해당 없음	
표준채취량: 1 회 당 5 분 이상 측정 (3 회 이상 연속 측정)	
이동: 해당 없음	
보관: 해당 없음	
분석용 시료용액: 해당 없음	
Blank: 해당 없음	
측정	
방법: 전기화학식 (정전위전해법), 용액 전도율법, 적외선 흡수법, 자외선 흡수법, 불꽃 광도법	
물질: Sulfur dioxide (SO ₂)	
표준물질: 제로가스 및 스펠가스	
검정곡선: 해당 없음	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
반복성: 측정범위의 $\pm 2 \%$ 이하	
응답시간: 5 분 이내	