

배출가스 중 질소산화물 - 자동측정법

2021

(Nitrogen Oxides in Flue Gas -
NOx - Automated Measuring Method)

1.0 개요

이 시험기준은 이동형 측정기를 사용하여 굴뚝배출가스 중 질소산화물 (NO, NO₂)을 자동측정하는 방법에 관하여 규정한다.

1.1 적용 가능한 방법

표 1. 적용 가능한 방법

측정	개요
자동측정법 - 전기화학식 (정전위 전해법)	가스투과성 격막을 통하여 전해질 용액에 시료가스중의 질소산화물을 확산·흡수시키고 일정한 전위의 전기에너지를 부가하여 질산이온으로 산화시켜서 생성되는 전해전류로 시료가스 중 질소산화물의 농도를 측정한다.
자동측정법 - 화학 발광법	일산화질소와 오존이 반응하여 이산화질소가 될 때 발생하는 발광강도를 (590 ~ 875) nm 부근의 근적외선 영역에서 측정하여 시료중의 일산화질소의 농도를 측정하는 방법이다. 이산화질소는 일산화질소로 환원시킨 후 측정한다.
자동측정법 - 적외선 흡수법	일산화질소의 5 300 nm 적외선 영역에서 광흡수를 이용하여 시료중의 일산화질소의 농도를 비분산형 적외선분석계로 측정하는 방법이다. 이산화질소는 일산화질소로 환원시킨 후 측정한다.
자동측정법 - 자외선 흡수법	일산화질소는 (195 ~ 230) nm, 이산화질소는 (350 ~ 450) nm 부근에서 자외선의 흡수량 변화를 측정하여 시료중의 일산화질소 또는 이산화질소의 농도를 측정하는 방법이다.

1.2 측정범위

0 ppm ~ 1 000 ppm 이하로 한다.

1.3 간섭물질

표 2. 측정방법에 따른 간섭물질

측정방법	간섭물질
전기화학식 (정전위 전해법)	염화수소, 황화수소, 염소
화학 발광법	이산화탄소
적외선 흡수법	수분, 이산화탄소, 이산화황, 탄화수소
자외선 흡수법	이산화황, 탄화수소

1.3.1 수분에 의한 영향

수분에 의한 영향을 최소화하기 위해 시료채취관을 가열하거나, 응축기 및 응축수트랩을 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 바뀌어서 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 (정전위 전해법)

3.1.1.1 원리

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

3.1.1.2 분석계 구성

정전위전해 분석계는 크게 나누어 전해셀과 정전위전원 그리고 증폭기로 이루어져 있다.

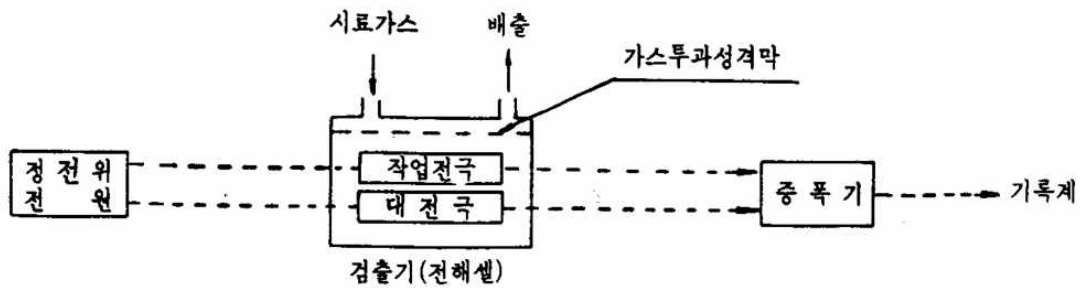


그림 1 정전위전해 분석계

3.1.1.2.1 전해셀

3.1.1.2.2 가스투과성 격막

전해셀 안에 들어있는 전해질의 유출이나 증발을 막고 가스투과성 성질을 이용하여 간섭성분의 영향을 저감시킬 목적으로 사용하는 폴리테트라플루오로에틸렌 수지막 또는 폴리에틸렌막이다.

3.1.1.2.3 작업전극

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

3.1.1.2.4 대전극

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

3.1.1.2.5 전해액

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

3.1.1.2.6 정전위전원

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

3.1.2 화학발광법

3.1.2.1 원리

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

3.1.2.2 분석계의 구성

그림 2와 같이 유량제어부, 반응조, 검출기, 오존발생기 등으로 구성되어 있다.

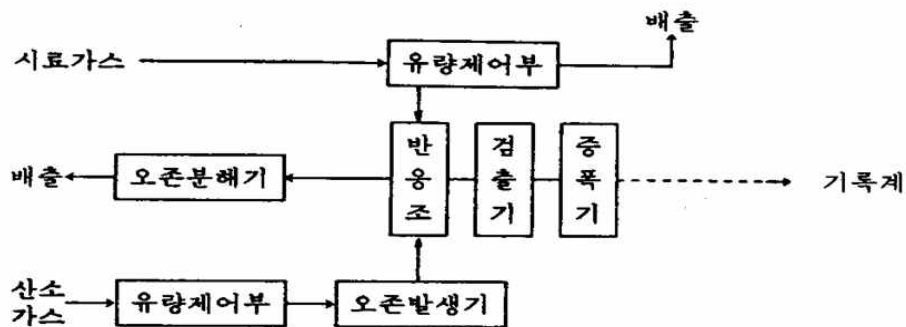


그림 2 화학발광 분석계

3.1.2.2.1 유량제어부

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

3.1.2.2.2 반응조

시료가스와 오존가스를 도입하여 반응시키기 위한 용기로서 이 반응에 의해 화학발광이 일어나게 된다. 내부압력조건에 따라 감압형과 상압형이 있다.

3.1.2.2.3 검출기

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

3.1.2.2.4 오존발생기

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

3.1.3 적외선 흡수법

3.1.3.1 시료채취형

ES 01204 비분산적외선분광분석법에 따른다.

3.1.4 자외선 흡수법

3.1.4.1 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.

3.1.4.2 분석계 구성

그림 3과 같이 다성분합산형 (또는 분산형)과 산화형 (비분산형)이 있으며, 광원, 분광

기, 광학필터, 시료셀, 검출기, 합산증폭기, 오존발생기 등으로 이루어져 있다.

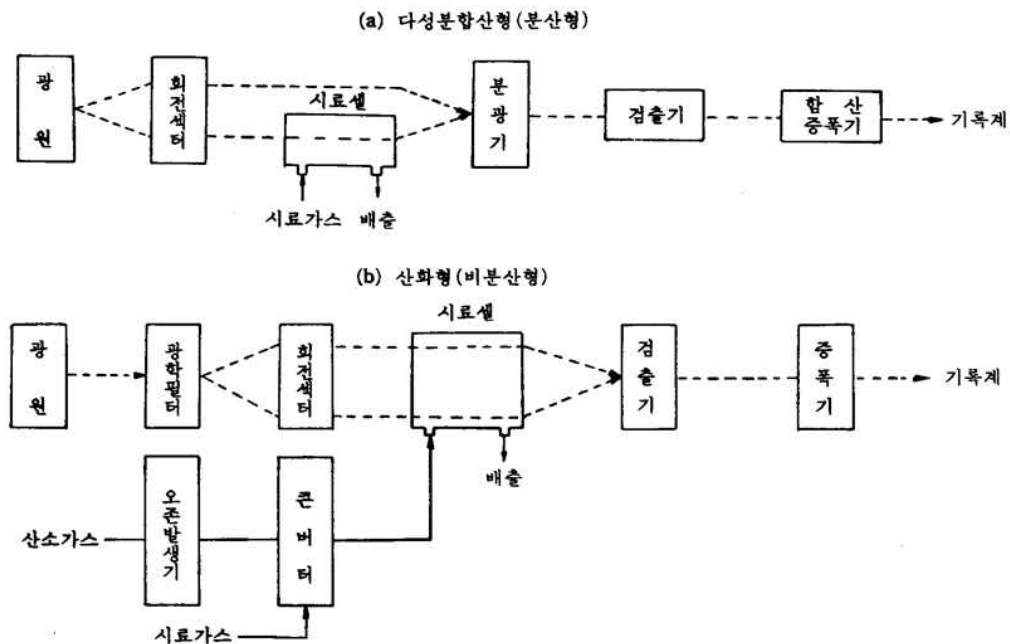


그림 3 자외선흡수 분석계

3.1.4.2.1 광원

중수소방전관 또는 중압수은 등을 사용한다.

3.1.4.2.2 분광기

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

3.1.4.2.3 시료셀

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

3.1.4.2.4 광학필터

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

3.1.4.2.5 검출기

자외선 및 가스광선에 대하여 감도가 좋은 광전자증배관 또는 광전관이 이용된다.

3.1.4.2.6 합산증폭기

신호를 증폭하는 기능과 일산화질소 측정과장에서 이산화황의 간섭을 보정하는 기능을 가지고 있다. 이산화황의 간섭을 보정하는 원리는 ES 01904.1 굴뚝연속자동측정기 아황산가스의 분산방식의 원리와 유사하다.

3.1.4.2.7 오존발생기

3.1.2.2.4 와 같다.

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 질소산화물 농도를 측정하는 경우에는 배출시설의 가동 상황을 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 한국산업표준(KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

9.2 한국산업표준(KS), KS I ISO 10849, “고정 오염원 - 질소 산화물의 질량 농도 측정방법 - 자동 측정 시스템의 성능 특성”, 산업표준심의회, (1996)

9.3 JIS B 7982, “Automated measuring systems and analyzers for nitrogen dioxide

in flue gas", Japanese industrial standards committee, (2002)

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

9.5 환경측정기기 정도검사 방법, QM 0201.1, "대기배출가스(이산화황, 질소산화물, 일산화탄소, 총탄화수소 및 산소)측정기 및 그 부속기기", 국립환경과학원, (2014)

9.6 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 질소산화물 - 자동측정법 (Nitrogen Oxides in Flue Gas - NO _x - Automated Measuring Method)	
분자식 및 특징: NO _x , 질소와 산소로 이루어진 화합물	
정량범위: (0 ~ 1 000) ppm	
간섭물질: 전기화학식: 염화수소, 황화수소, 염소	
화학 발광법: 이산화탄소	
적외선 흡수법: 수분, 이산화탄소, 이산화황, 탄화수소	
자외선 흡수법: 이산화황, 탄화수소	
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), 화학 발광법, 적외선 흡수법, 자외선 흡수법	
물질: Nitrogen oxides (NO + NO ₂)	
표준물질: 제로가스 및 스펠가스	
검정곡선: 해당 없음	
정도관리	
주기: 연 1 회 이상	
반복성: 측정범위의 $\pm 2 \%$ 이하	
응답시간: 5 분 이내	