

굴뚝연속자동측정기기 이산화황  
(SO<sub>2</sub>-Automated Measuring Method in stack)

2021

## 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 판독값 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



## 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.

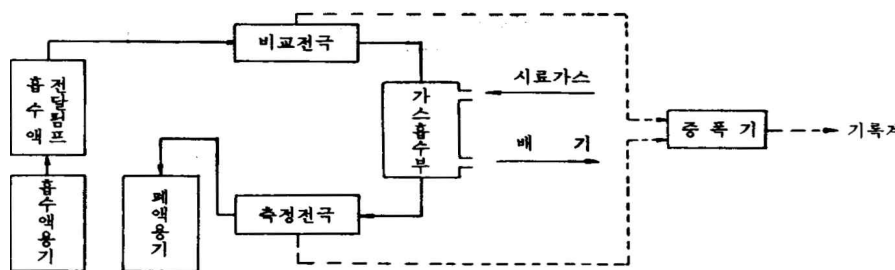


그림 2. 용액전도율 분석계

#### 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 몰흡광계수와 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.

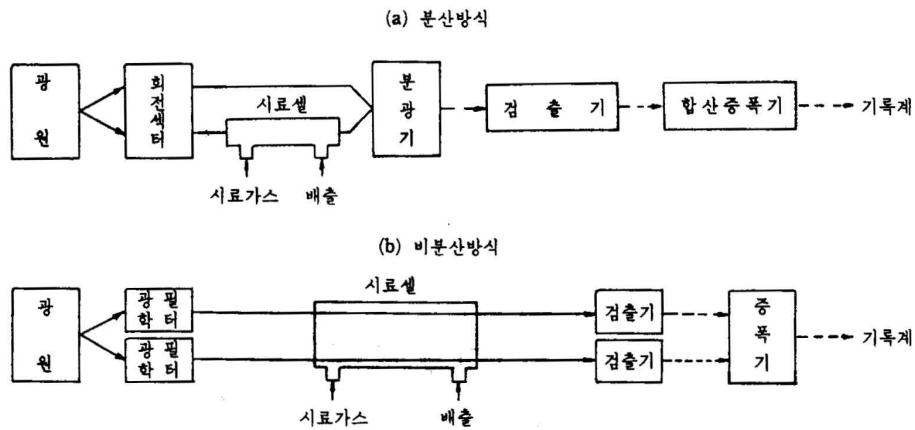


그림 3. 자외선흡수분석계

### 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

특정과장 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.

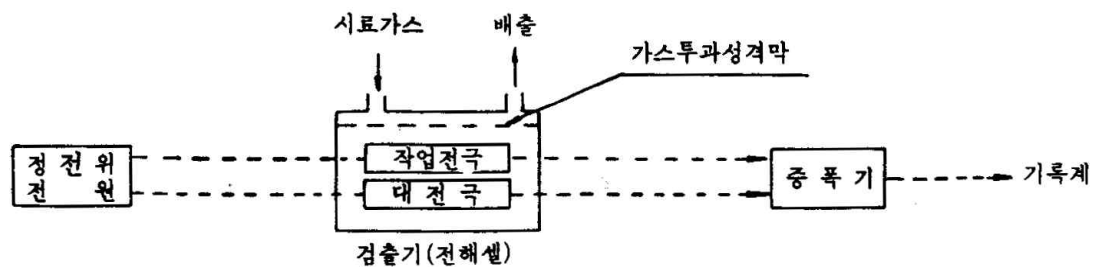


그림 4. 정전위전해분석계

#### 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)  $\mu$ g/min 이하가 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 nm 부근에 극대흡수파장을 갖는 광학필터 단열창, 냉각기 등으로 이루어져 있으며 불꽃으로부터 발생하는 394 nm 부근의 광량을 측정한다.

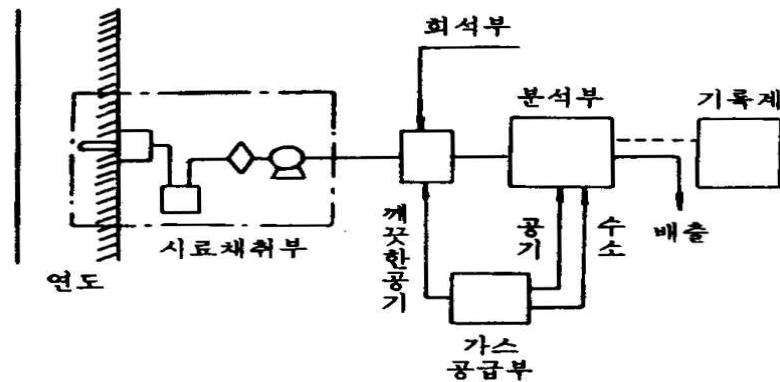


그림 5. 불꽃광도분석계

### 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.